



Mémoire de Master

Présenté par :

-DERMEL Thinhinane

-HAMOUMA Mayssa

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Elimination de polluants par des bioadsorbants par la
technique d'adsorption : Etude bibliographique

Soutenu le : 27 Octobre 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI Nacer	Chimie	Président
AIT BRAHAM Laila	Chimie	Examinatrice
BARKA-BOUAIFEL Fatiha	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement, **M^{dme} Barka** pour son encadrement et son soutien tout long de notre travail ainsi que son aide documentaire.

Nous tenons à remercier **Mr Bezzi** qui nous a honorés en acceptant d'être Président de ce jury. Un remerciement particulier aussi à **M^{dme} Ait brahem** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien moral. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

C'est avec un brin de nostalgie que nous tournons la dernière page de ce travail.

Liste des abréviations

A: Absorbance

AB25 : Acide Bleu 25

ADN : Anime Digital Network

ARN : Acide Nucléique

BET: BRUNAUER, EMMETT et TELLER

C: Concentration du soluté

C : Constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E1 et de liquéfaction EL

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol. L⁻¹).

d : Distance inter réticulaire

DOE : Dossier des ouvrages exécutés

EDX : Energie Dispersive de rayons X

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

h.k.l : Les indices de Miller

IR : Infra Rouge

I.U.P.A.C : International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS : Joint Committe on Powder Diffraction Standard.

k₁: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

k_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹).

l: épaisseur de la cellule optique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage PAH : Hydrocarbure aromatique polycyclique

P: masse du refus (g)

Po : la pression de vapeur saturante du gaz

PAH : Hydrocarbures Polyaromatiques

PCN : Point de Charge Nulle

pH : Potentiel d'Hydrogène

PZC : Point de Charge Zéro

PZNPC : Point of Zéro Net Proton Charge

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

q_m : Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant capacité d'adsorption ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

RhB : Rhodamine B

t : temps de contact (min).

V : volume d'adsorbat en cm^3

V_m : volume d'une monocouche

WTAC : Waste tea activated Carbon

λ : longueur d'onde rayonnement utilisé (nm)

θ : angle de diffraction ($^\circ$)

ε : coefficient d'extinction spécifique du soluté

Sommaire

Liste des abréviations

Introduction générale1

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I. Définitions3

II. Les types d'adsorption3

II.1 Adsorption chimique3

II.2 Adsorption physique3

III. Description du mécanisme d'adsorption4

IV. Isothermes d'adsorption.....5

IV.1 Classification des isothermes d'adsorption6

IV.2 Modélisations de l'adsorption6

IV.2.1 Isotherme de Langmuir7

IV.2.2 Isotherme de Freundlich..... 8

V. Les modèles cinétiques d'adsorption10

V.1 Le modèle cinétique du pseudo premier ordre.....10

V.2 Le modèle cinétique du pseudo second ordre.....10

VI. Les propriétés des adsorbants et méthode de leur caractérisation 11

VI.1 Structure poreuse.....11

VI.2 La surface spécifique.....12

VI.3 les groupes fonctionnels en surface.....14

VI.4 la morphologie.....14

VI.5 Granulométrie..... 14

VI.6 Point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zéro Charge)..... 15

VII. Domaine d'application de l'adsorption..... 15

Références16

Chapitre II : L'élimination des polluants par des bioadsorbants

I. Aperçu sur les polluants.....	19
I.1 Colorants	19
I.2 Classification des colorants	20
I.2.1 Classification technologique	20
I.2.2 : Classification technique	20
I.2.3 Classification chimique.....	21
I.2.4 Classification tinctoriale	21
I.3 Utilisation et application des colorants.....	21
I.4 La toxicité des colorants	21
I.5 Les méthodes d'élimination des colorants	22
I.5.1 Traitement physico-chimique	22
I.5.2 Traitement biologique	22
I.6 Métaux lourds.....	22
I.6.1 La toxicité par les métaux lourds.....	22
I.6.2 L'élimination des métaux lourds	23
II. Aperçu sur les adsorbants.....	23
II.1 Principaux types d'adsorbants	23
II.1.1 Les adsorbants commerciaux	24
II.1.1.a Le charbon actif	24
II.1.1.b Les argiles.....	24
II.1.1.c Les zéolithes	24
II.1.1.d Les alumines activées.....	24
II.1.2. Les matériaux non conventionnels ou biosorbants.....	25
II.1.2.a Déchets industriels.....	25
II.1.2.b Déchets d'agricoles et de fruits	25

III. Aperçu sur des traitements d'activation.....	25
III.1 L'activation chimique.....	25
III.2 L'activation physique	26
IV. Synthèse bibliographique sur l'adsorption des polluants sur des bioadsorbants.....	26
Références.....	34
Conclusion générale.....	38

Introduction générale

Diverses activités humaines dans les domaines industriels, urbains ou agricoles provoquent la pollution des milieux aquatiques. Le déversement de ces rejets dans la nature sans aucun traitement préalable constitue une grande menace pour l'environnement [1].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques, pour traiter des effluents pollués, parmi ces méthodes on peut citer la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [2].

Le processus d'adsorption a été testé et jugé fiable pour lutter contre cette menace causée par ces rejets d'origine industrielle (colorants, métaux lourds, phénols,...), ou agricole (pesticides, engrais,...), grâce à la facilité de sa mise en œuvre [3].

Le charbon actif commercial est principalement l'adsorbant le plus utilisé pour le processus d'adsorption grâce à son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique. Sa nature coûteuse a également motivé les chercheurs à trouver d'autres adsorbants [4].

De nombreux laboratoires se sont intéressés à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels et qui sont des sous-produits ou des déchets provenant d'opérations industrielles à grande échelle et des déchets agricoles. Les principaux avantages de ces matériaux sont un faible coût, un rendement élevé, une minimisation des boues chimiques ou biologiques, la régénération de l'adsorbant et la possibilité de récupération des effluents [5].

L'objectif visé par le thème traité est d'un côté la valorisation des déchets agricoles et la dépollution environnementale. C'est dans ce contexte que nous avons orienté notre travail qui décrit une étude bibliographique sur l'adsorption de différents polluants (colorants ou métaux lourds) sur des adsorbants naturels (pomme de cèdre, déchets de thé, noyau de nèfle...etc).

Ce manuscrit comporte une introduction générale, deux chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à la théorie d'adsorption où nous avons décrit le mécanisme, les isothermes, et la cinétique d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à un aperçu sur les polluants et les adsorbants. Une synthèse bibliographique sur l'utilisation des biosorbants est également donnée dans ce chapitre.

Référence bibliographique

[1] Arfa Sarra Bentaleb Soumia Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant Cationique (Rhodamine B) sur argile naturel. Modélisation par application d'un plan factoriel. Mémoire de Master en Chimie, Spécialité Chimie Inorganique. UNIVERSITE DE SAÏDA-Dr MOULAY TAHAR.2018

[2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry waste water using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.

[3] M.Auta B.H.Hameed Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25, chemical engineering volume 171,issue 2, 1 july 2011, pages 502-509.

[4] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizan. Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ash, *12 Nov 2015*.

[5] Oualid Hamdaoui Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. Desalination, volume 271, issue1-3, 15 April 2011, pages 279-286.

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés polluants dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé est basé sur la propriété de certains matériaux susceptible de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1]. La nature de la surface adsorbante joue un rôle essentiel dans ce phénomène.

I. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [2].

II. Les différent Type d'adsorption

II.1. L'adsorption chimique

Elle résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [3]. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques. La chimisorption est généralement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [4]. Elle génère de fortes énergies d'adsorption de l'ordre de 200kJ/mol et elle est favorisée par les températures élevées [5].

II.2. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant). Ces interactions sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est un processus qui ne demande que des énergies de l'ordre 10 kcal, elle est rapide et favorisée par l'abaissement de la température [6,7].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau 1 :

Tableau 5: Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [8].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	10 à 100 kcal/mol
Température	basse	élevé
Nature de liaison	physique	chimique
Énergie d'activation	non appréciable	importante
Cinétique	très rapide	lente
État de surface	formation de multicouches	Formation d'une monochouche
Désorption	plus ou moins parfaite	difficile

III. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [9].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

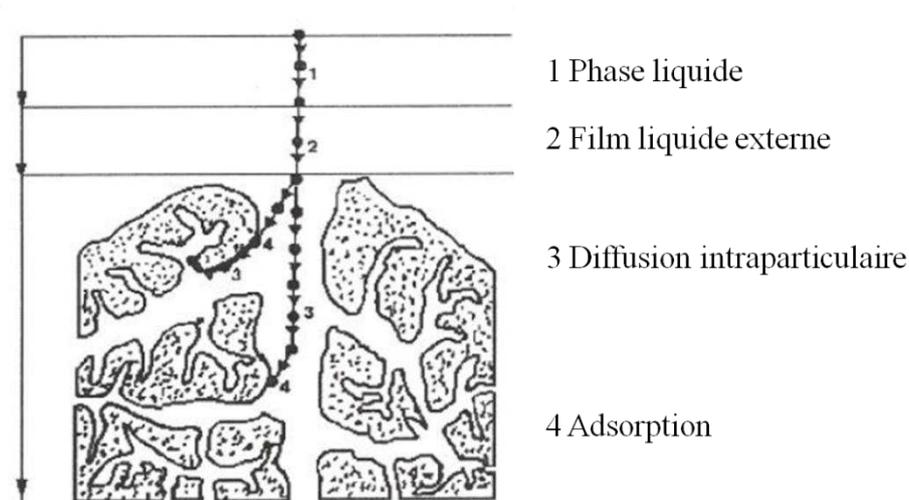


Figure 1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [10].

IV. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [10]. Elles permettent essentiellement:

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat. Il convient, cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [11].

IV.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe S (Sigmoïde), la classe L (Langmuir), la classe H (Haute affinité) et la classe C (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées ces différentes isothermes avec de brèves définitions [12]:

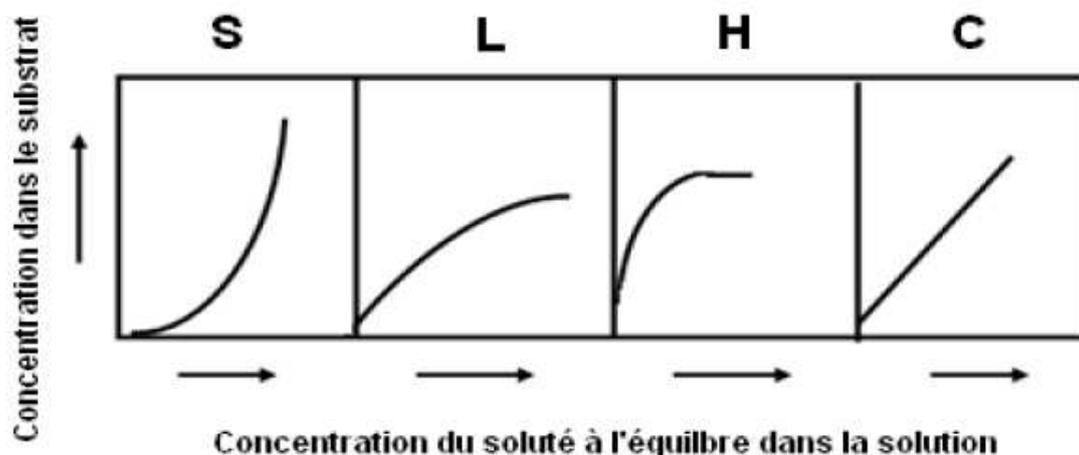


Figure 2 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement;
- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat;
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté;
- **Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [13].

IV.2. Modélisations de l'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918), et celle de **Freundlich**(1962) [14].

IV.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante [15] :

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

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant capacité d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Cela permet de déterminer les paramètres q_m et K_L .

En représentant:

$$\frac{1}{q_e} = F\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (3)$$

Nous pouvons déduire ainsi: (figure 3)

q_m , à partir de l'ordonnée à l'origine.

K_L , à partir de la pente.

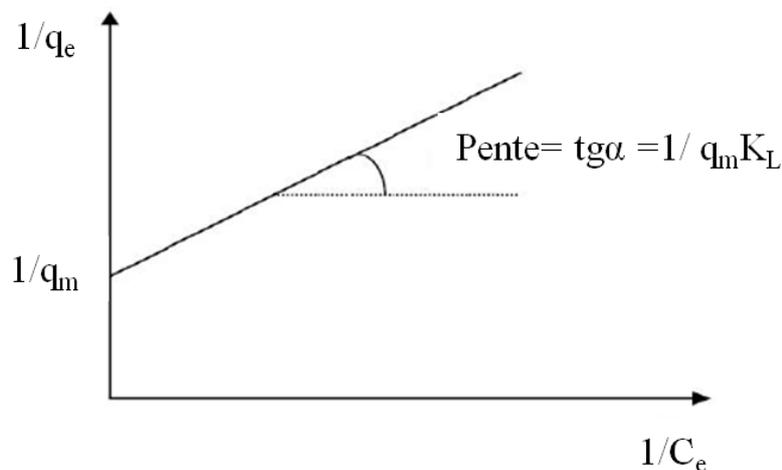


Figure 3 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par $q_e=f(C_e)$ et qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. (Figure 4)

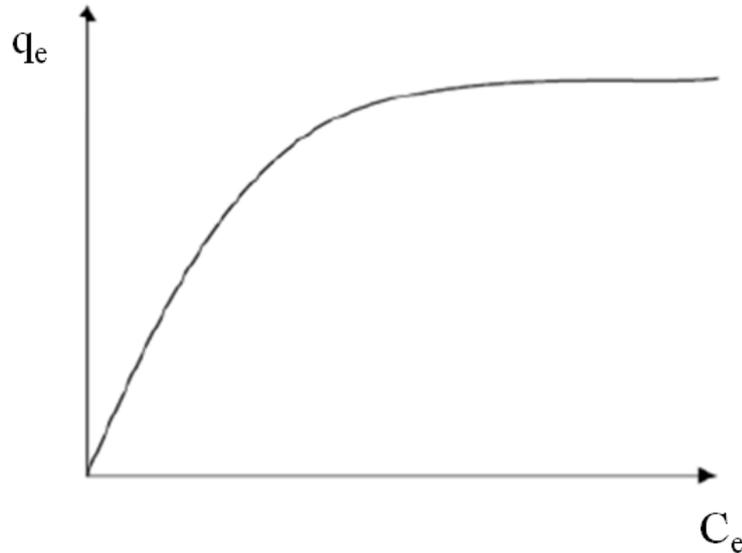


Figure 4 : Isotherme d'adsorption $q_e = f(c_e)$.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

IV.2.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [15].

Elle se présente sous la forme [14] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Où :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg. g^{-1})

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné sont déduites de la courbe de linéarisation de l'équation de Freundlich

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique [14] :

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \quad (6)$$

Cela permet la détermination de $\ln k_f$. (figure5)

En représentant :

$$\ln q_e = f(\ln c_e) \quad (7)$$

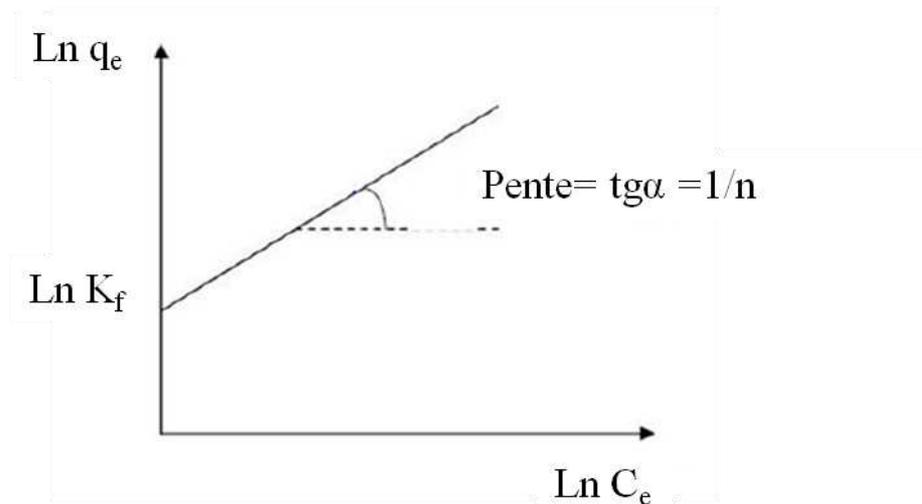


Figure 5 : Linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln q_e = f(\ln c_e)$.

On note que : pour $1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous :

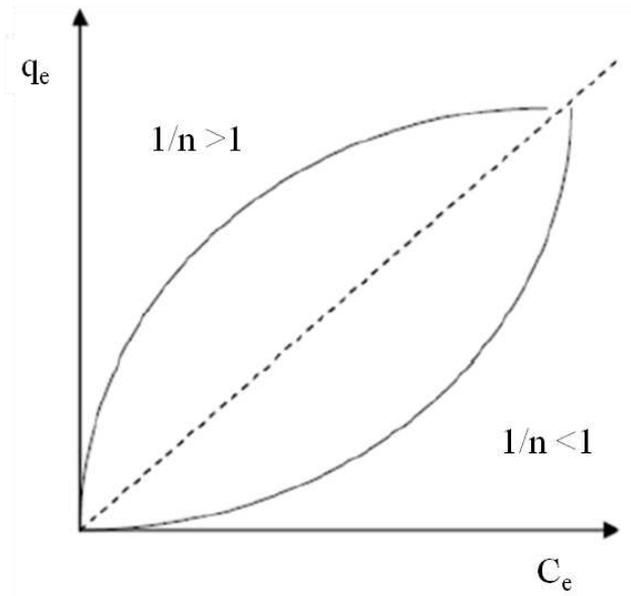


Figure 6 : Courbe expérimentale de Freundlich $q_e=f(C_e)$.

V. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption :

V.1. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [16] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (8)$$

V.2. Le modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [17]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (10)$$

Avec,

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg}$)

t : temps de contact (min).

VI. Les propriétés des adsorbants et méthode de leur caractérisation

VI.1. Structure poreuse

La distribution de taille des pores est très importante pour l'étude de l'adsorption dans la mesure où elle peut jouer un rôle de tamis moléculaires. Elle permet de prédire les quantités adsorbées sur des carbones activés. La meilleure adsorption pour un composé donné est réalisée pour un grand nombre de pores de taille légèrement plus grande que l'adsorbat.

Dans la mesure où la taille des micropores est de l'ordre de grandeur des adsorbats, l'adsorption est réalisée en remplissant complètement la porosité (Pelekani et Snoeyink, 2000). Pour les molécules de grandes tailles qui n'ont pas accès aux plus petits pores, l'adsorption est donc limitée et principalement surfacique. L'adsorption est donc contrôlée par le volume des molécules. Avec l'augmentation de la taille des pores, on observe un changement vers une adsorption de surface [18].

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [19]:

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

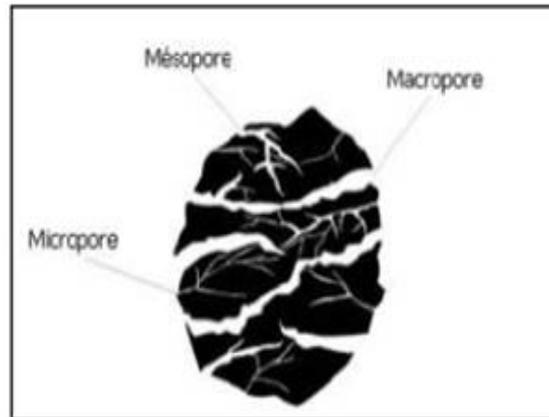


Figure 7: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [20].

VI.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [21].

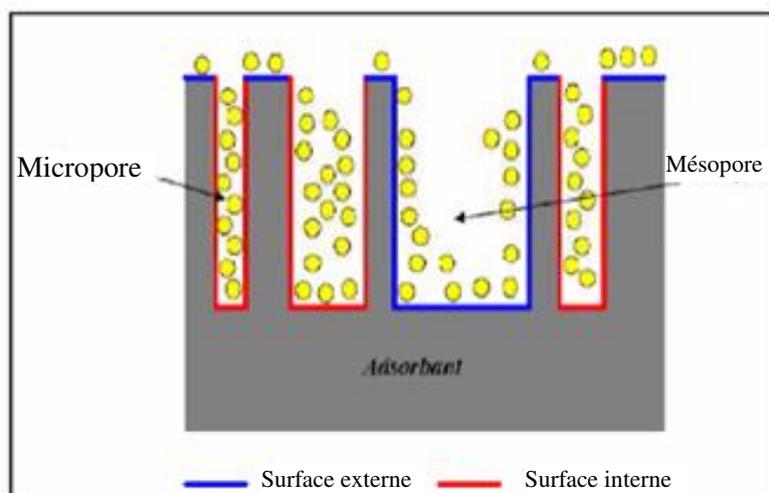


Figure 8: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination de la quantité d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche à la surface d'un échantillon.

L'appareil utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz à basse température suivant la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER représentée par l'équation suivante [22] :

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (11)$$

Où:

V : est la quantité d'adsorbat fixé à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme
(22414 cm³ TPN = 1 mole)

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E_I et de liquéfaction E_L

P₀ : la pression de vapeur saturante du gaz

V_m : capacité de la monocouche

$$C = \exp\left(\frac{E_I - E_L}{RT}\right) \quad (12)$$

Cette équation représente l'isotherme d'adsorption, qui présente le plus souvent une partie linéaire pour des pressions relatives P/P₀. Elle permet de calculer le volume V_m ou le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche.

Connaissant l'aire σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique notée SBET (en m².g⁻¹) à l'aide de [23]:

$$S_{BET} = \frac{6,022 \times 10^{23}}{22414} \times V_m \times \sigma_m \quad (13)$$

$(m^2 \cdot g^{-1})$
 (cm^3)
 $(m^2 \cdot g^{-1})$

L'appareil de mesure utilisé est un instrument volumétrique discontinu MICROMERITICS Modèle 2100 El. L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77K) [22].

VI.3. les groupes fonctionnels en surface

Les groupes fonctionnels sont souvent responsables des interactions adsorbat/adsorbant. Leur nature joue un rôle important dans le mécanisme et la cinétique d'adsorption.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de déterminer les groupes chimiques fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant.

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μ m) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques [24]. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IR permet d'examiner de faibles quantités de matériaux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit [25].

VI.4. la morphologie

La spectroscopie électronique à balayage (MEB) permet d'accéder à l'aspect morphologique de la poudre analysée. Les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du carbone conducteur puis métallisés au platine (environ 2 nm de Pt). Cette procédure permet d'éliminer les décharges électriques pendant les analyses. Le microscope est muni de deux types de détecteurs d'électrons secondaires, un annulaire et un latéral. La tension appliquée est de 3 kV. La microscopie électronique à balayage est une technique non destructive dans laquelle on se sert d'un faisceau électronique focalisé pour l'imagerie et la microanalyse [24].

VI.5. Granulométrie

L'analyse granulométrique C'est une opération qui consiste à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille,...) [24].

$$\text{Refus\%} = p \times 100 \dots \dots \dots ()$$

p: masse du refus (g).

VI.6. Point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zero Charge)

Pour beaucoup d'auteurs [26], le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où le bilan des protons H^+ ; sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Ce point peut également être appelé le PZNPC (Point of Zéro Net Proton Charge). Le PZNPC, généralement déterminé par titrage acide-base, peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+ [27].

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle.

VII. Domaine d'application de l'adsorption

Séchage.

Traitement des huiles et des gaz.

Industrie textile.

Décoloration et traitement des eaux [28].

Référence bibliographique

- [1] Azzouzi, M., Mountacer, H., & Mansour, M. Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 8(11), 709-717, (1999).
- [2] Arfa Sarra. Bentaleb Soumia Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique « Rhodamine B» Modélisation par application d'un plan factoriel. Mémoire de Master en Chimie, Spécialité Chimie Inorganique. UNIVERSITE DE SAÏDA- Dr MOULAY TAHAR- 2017/2018.
- [3] Elimination du sulfaméthoxazole (SMX) par adsorption sur un déchet forestier (caroube sauvage), mémoire master option Génie Chimique, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
- [4] S.E.Chitoure, "Chimie physique des phénomènes de surface", (1979).
- [5] E. Benaissa, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15. E.
- [6] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [7] L.M Sun, F. Meunier Adsorption: aspect théoriques. (2007) *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.
- [8] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).
- [9] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.

- [10] F. Benamraoui, «Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,». MAGISTER en Génie Chimique. Setif, 2014.
- [11] B. Gouarir, «Élimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux,» Constantine, 2008.
- [12] C. H. Giles, D. Smith et A. Huitson, «A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm,» Journal of Colloid and Interface Science, vol. 3, 1974.
- [13] H. Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p 3,4 (2000).
- [14] Etude expérimentale des interactions point Argile naturelle / tensioactif cationique, master en Génie Chimique, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
- [15] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, Argon 31(1980), 239-257.
- [16] Y.S. Ho, G. McKay, Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, J. Environ. Sci. Health A 34 (5) (1999) 1179–1204.
- [17] Y. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res. 34 (3) (2000) 735–742.
- [18] S. MASSON Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de Doctorat .UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES.2015
- [19] B. Faouzia, Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister université de Ferhat Abbas Setif. 2014.

- [20] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [21] Scrano L., Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle), 1997.
- [22] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLET J. Am. Chem. Soc, 60, 1938, 309.
- [23] M. Zarrouki Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de Doctorat .Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne.1990
- [24] I Deniau, Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 2002.
- [25] B. Habib, D. Sabrina, Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire master UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA.2016
- [26]G.A Parks, "The iso electric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems", Chem. Rev., 1965, 65, pp. 177-198. 1965.
- [27] S.R Morrison, "The Solid Liquid Interface", Electrochemistry at semi conductor and Oxidized metal electrodes, Plenum Press, New York 1980.
- [28] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », mémoire de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.

Chapitre II : Élimination des polluants par des bioadsorbants par la technique d'adsorption

Des efforts consciencieux ont été faits par les chercheurs pour développer un charbon actif moins cher, (l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible), plus efficace et plus respectueux de l'environnement (absence de rejets de CO₂) comparable à ceux disponibles dans le commerce. Cela a pris diverses dimensions, notamment l'utilisation de divers précurseurs tels que des matériaux adsorbants commerciaux ou non conventionnels (biosorbants). Ces biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbants ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Ils ont été utilisés pour éliminer des métaux lourds et des colorants en solution aqueuse [1].

I. Aperçu sur les polluants

Les polluants sont très nombreux et de nature diverse. Ils peuvent être des colorants issus de l'industrie textile, des métaux lourds, déchets pharmaceutiques, des produits phytosanitaires comme les pesticides...etc.

I.1. colorants

Un colorant est une matière chimique qui doit posséder, en plus de sa propre couleur, la capacité de teindre. Cette propriété qui résulte de l'attraction particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des difficultés perçues lors des traitements.

Selon le mode d'utilisation et d'application, les colorants synthétiques doivent avoir certaines caractéristiques de manière à augmenter la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'érosion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (surtout par les détergents) et aux attaques microbiennes.

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène) [2].

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [3], le tableau 2 regroupe les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1. Classification technologique

Elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilité, affinité, nature de la fixation ...) [5].

I.2.2. Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est due aux groupes acides sulfoniques qui permettent à la molécule de colorant de se lier ioniquement aux sites chargés

du réseau polymérique du tissu. Suivant leur synthèse, on peut les classer selon deux catégories : naturels et synthétiques [5].

I.2.3. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Ils peuvent être classés en plusieurs classes : les colorants anthraquinoniques, les colorants indigoïdes, les colorants xanthines, les colorants phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosés, les colorants azoïques [5].

I.2.4. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les groupements auxochromes [6]: on rencontre des colorants acides ou anioniques, des colorants azoïques, des colorants de cuve, des colorants directs, des colorants à mordants, des colorants réactifs et des colorants dispersés.

I.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont [6] :

- l'industrie textile 60%
- l'industrie de matières plastiques (pigments) 10%
- l'imprimerie (encre, papier) 10%
- le cuire et les fourrures 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, les produits cosmétiques, le bois, l'industrie pharmaceutique, la photographie, la peinture de bâtiment.... [3].

I.4. La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques qu'on rencontre dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne [7].

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques. Ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans le milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements

cancérogènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérogènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [8].

I.5. Les méthodes d'élimination des colorants

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivantes :

I.5.1. Traitement physico-chimique

Cette méthode permet l'élimination des colorants par la coagulation, la floculation aux sels métalliques et la décantation. Suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés, la couleur sera éliminée à raison de 50 à 90%. L'inconvénient de ce type de traitement est la production de boues assez hydrophiles et non valorisables [5].

I.5.2. Traitement biologique

Ce traitement est fondé sur la présence de micro-organismes dans un milieu oxygéné (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie). Les composés organiques synthétiques tels que les colorants pourraient être traités avec cette technique. Ce traitement peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, qui pourrait donner lieu à un composé avec une structure différente [9].

Il est important d'indiquer, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, avec une bactérie du type (*Aeromonas hydrophila* Var.24B). Par contre, ce microorganisme est sensible aux colorants contenant les groupements COOH [9.10]. De nouveaux travaux qui sont portés sur la dégradation de colorants industriels rouge, bleu et jaune (structure et poids moléculaire inconnus) par la biodégradation sur boue activée, ont montré que l'élimination de ces composés est négligeable devant celle obtenue par l'adsorption [9].

I.6. Métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces, (mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [11].

I.6.1. La toxicité par les métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité [12].

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [12].

I.6.2. L'élimination des métaux lourds

La contamination de l'environnement par les métaux lourds toxiques provenant de plusieurs types d'opérations industrielles est un phénomène mondial. Leur élimination passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques ou biologiques et la concentration-évaporation.

En règle générale, pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles [12].

II. Aperçu sur les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [13]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et peuvent atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [14]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de

pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [15].

II.1. Principaux types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables [16].

II.1.1. Les adsorbants commerciaux

Nous pouvons trouver plusieurs matrices adsorbantes commercialisées. Nous citons dans ce qui suit les plus utilisées [16].

II.1.1.a. Le charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grains. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m^2/g) et une porosité également très élevée [17].

Ce matériau adsorbant a été utilisé récemment pour la dénitrification des eaux par adsorption sur le matériau sous forme de grains et sous forme de poudre [18].

II.1.1.b. Les argiles

L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [19]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Nous pouvons distinguer la montmorillonite dont la surface spécifique peut aller jusqu'à 800 m^2/g la kaolinite, l'illite et la bentonite [20].

II.1.1.c. Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles avec des pouvoirs adsorbants très importants [21].

II.1.1.d. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5 \text{ H}_2\text{O}$ possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [22].

II.1.2. Les matériaux non conventionnels ou biosorbants

Ce sont dans la plupart des cas des déchets valorisés possédant un certain nombre de paramètres tels que : la granulométrie qui donne l'uniformité et la perméabilité de l'adsorbant, la porosité, la surface spécifique, la composition chimique qui favorisent la capacité d'adsorption. Nous pouvons en citer [23]:

II.1.2.a. Déchets industriels

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production, on retrouve une infinité d'applications possibles. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies, et leur combustion incontrôlée peut mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polycycliques (PAH) et phénol dans l'atmosphère [24].

II.1.2.b. Déchets d'agricoles et de fruits

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux de nèfle, pomme de cèdre, déchets de thé, sous produits céréaliers, noyaux d'olives, coquilles d'amande, d'abricot et de pêche, ... etc. [25].

III. Aperçu sur des traitements d'activation

Afin d'améliorer leurs propriétés d'adsorption, les biosorbants subissent souvent des activations physiques ou chimiques. Ces traitements permettent d'augmenter leurs surfaces spécifiques, leurs porosité, ... etc.

III.1. L'activation chimique

L'activation chimique implique le traitement des matériaux carbonés avec des produits chimiques en présence de la chaleur dans des atmosphères inertes.

Ce type d'activation est réalisé à des températures relativement moins élevées ; entre 400 °C et 800 °C, d'où un coût énergétique plus faible. Le rendement en charbon actif avec l'activation chimique est plus important.

Différents agents chimiques activants peuvent être utilisés parmi lesquels on peut citer l'acétate de potassium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) [26].

III.2. L'activation physique

La méthode d'activation physique se déroule en deux étapes dont la première est la pyrolyse ou carbonisation où la matière première est d'abord pyrolysée pour éliminer les éléments non carbonés. Les paramètres de la carbonisation comme la vitesse de chauffe, la température finale et la durée permettent de contrôler les résultats.

La seconde étape constitue l'activation qui consiste en une gazéification partielle de la matière pyrolysée à une température comprise entre 800 et 1000 °C. Elle permet d'augmenter la porosité du matériau en présence d'agents activants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux [26].

IV. Synthèse bibliographique sur l'adsorption des polluants sur des bioadsorbants

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons résumé quelques travaux de recherche concernant l'élimination de différents polluants par des bioadsorbants. Le tableau 2 résume les résultats obtenus.

Tableau 2: adsorption des polluants par les bioadsorbants

Adsorbat/adsorbant	activation	Résultats obtenus	réf.
RhB/pomme de cèdre	/	Les pommes de cèdre ont été collectées sous forme solide. Avant leur utilisation, elles ont été lavées dans le but d'éliminer les poussières et les salissures. Ensuite, elles ont été séchées dans une étuve à une température de 50 °C puis broyées et tamisées pour obtenir une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,25 mm. Finalement, le sorbant est stocké dans un dessiccateur	[27]

		<p>jusqu'à utilisation.</p> <p>L'équilibre isotherme d'adsorption de la RhB a été ajusté par le modèle de Langmuir. Dans leur étude, les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs facteurs tels que la concentration (50-400 mg/L), la température (25-55°C), et la vitesse d'agitation de 300 tr/min sur le phénomène d'adsorption.</p> <p>Une capacité de sorption maximale de 41.67 mg/g est obtenue.</p>	
AB25/WTA C (déchets de thé)	Acétate de potassium	<p>Dans leur étude, les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs facteurs tels que la concentration initiale du colorant (50-350 mg/L), la température (30, 40, 50 °C), le temps de contact et le pH initial (2-12).</p> <p>Une capacité d'adsorption optimale qui est de 203.34 mg/g est produite à une concentration de 50mg /L, une température de 30°C et un pH qui varie entre 7 et 11.</p> <p>Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich ont été testés, mais le modèle de Langmuir s'est distingué comme le meilleur modèle représentant le processus d'adsorption. L'adsorbant préparé présentait une surface spécifique BET de 820 m²/g, la surface Langmuir de 1224 m²/g, diamètre moyen des pores de 2,458 nm et un volume de pores cumulé de 0,219 cm³/ g. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit bien le processus d'adsorption avec un coefficient de corrélation de 0,987.</p>	[28]
Cr(III), Cr (VI)/ TIWAC (Charbon	H ₂ SO ₄ concentré ,	<p>Le matériau carbonisé a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'acide libre puis trempé dans une solution de bicarbonate de sodium à 1%</p>	[29]

Actif des Déchets du Thé Industriel)	200 °C pendant 24h	<p>pendant une nuit pour éliminer tout acide résiduel. Il a été à nouveau lavé et séché à 105 °C dans un four à air chaud pendant 24h. Le mélange obtenu a été broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie de 150 µm.</p> <p>L'élimination de Cr (III) et de Cr(VI) a été réalisée par la méthode d'adsorption qui dépend des facteurs suivants : la concentration (de 0,1 à 2,5 g.L⁻¹), le pH (de 1 à 8) et le temps de contact d'adsorption et désorption.</p> <p>Les résultats obtenus ont indiqué que :</p> <ul style="list-style-type: none"> - plus la concentration est élevée plus l'élimination est meilleure. - le Cr (VI) est mieux adsorbé entre les valeurs du pH de 1 à 2 et le Cr (III) est mieux adsorbé dans la plage du pH de 6 à 8. - le taux d'adsorption du Cr (III) est élevé au début des expériences. <p>L'étude de la cinétique a montré que le mécanisme prédominant est le pseudo-second ordre. La valeur maximale de la capacité d'adsorption est de l'ordre de 61,0 mg. g⁻¹.</p> <p>Ces études montrent aussi que le TIWAC peut-être réutilisé efficacement au moins 6 fois après les éluions.</p>	
Cd/déchets de thé	<p>Activation thermique :</p> <p>T=300,50 0,700°C</p> <p>t=2- 4h</p>	<p>L'adsorbant lavé et séché a été broyé et tamisé pour obtenir trois fractions de différents diamètres de 0,2 mm, 0,5 mm et 0,8 mm.</p> <p>L'effet du diamètre et celui de la température de traitement ont été étudiés en utilisant une solution aqueuse de Cd(NO₃) de concentration 20 mg L⁻¹, la concentration de l'adsorbant, le temps, la température et la vitesse d'agitation étant respectivement de : 2 g/L, 4h, 28°C et 150 tr/min.</p> <p>Le taux d'adsorption le plus élevé (97,5%) a été obtenu</p>	[30]

		<p>avec l'échantillon (0,2mm), traité à 500°C pendant 2h, en raison de sa plus grande surface BET (312,42 m²/g). Cependant, pour le processus de la sorption, il est toujours préférable d'utiliser des particules rigides et légèrement plus grosses, pour qu'elles puissent résister aux conditions extrêmes de mises en œuvre. Dans cette étude, l'adsorbant choisi, pour d'autres expériences, est celui dont la taille des particules est de 0,5 mm et qui a été préparé à 500 °C avec un temps de séjour de 2 h.</p> <p>Les résultats des études des isothermes d'adsorption ont indiqué une capacité d'adsorption très élevée de Cd (42,01 mg.g⁻¹). Les résultats de cette étude ont montré aussi que le modèle de Langmuir est préféré au modèle de Freundlich.</p>	
RhB/sous produits céréaliers	H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ HNO ₃	<p>L'adsorbant, après lavage et séchage à 105 °C, a été calciné dans un four électrique à différentes températures. Il a été ensuite broyé et tamisé pour sélectionner la plus petite granulométrie (< 0,1 mm).</p> <p>Dans leur étude, les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs facteurs tels que, le temps de contact, la température (300-600°C) et la concentration (10-100 mg.L⁻¹).</p> <p>Les résultats obtenus indiquent que la capacité d'adsorption optimale du sorbant (0,528 mg.g⁻¹) atteint l'équilibre en 60 mn avec les échantillons préparé à une température de 500°C et une concentration de 100 mg/L. L'adsorption de la RhB était représentée par un modèle de pseudo second ordre. Les données d'équilibre ont été mieux décrites par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0,886.</p>	[31]

RhB/noyaux de nèfle	/	<p>L'adsorbant, lavé et séché 60 °C, a été broyé et tamisé pour obtenir une gamme de tailles de particules de 0,5 à 1,25 mm.</p> <p>L'élimination de la RhB a été étudiée en absence et en présence d'ultrasons et en combinant simultanément l'irradiation ultrasonique et l'agitation mécanique et cela par effet de plusieurs paramètres tels que la quantité de sorbant, la concentration initiale du colorant et la puissance ultrasonique.</p> <p>Les résultats obtenus montrent que le taux d'adsorption de la RhB a été considérablement amélioré en présence d'ultrasons. L'efficacité d'adsorption du colorant à l'aide d'ultrasons augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bioadsorbant et de la puissance ultrasonique. Le couplage des ultrasons et de l'agitation pour le processus d'adsorption s'est avéré plus intéressant.</p> <p>Les données d'équilibre d'adsorption pour les méthodes conventionnelles et combinées étaient mieux représentées par les isothermes de Langmuir ($q_m=410,05 \text{ mg.g}^{-1}$), et Redlich-Peterson ($q_m=39,46 \text{ mg.g}^{-1}$) avec le même coefficient de détermination ($R^2=0,986$). Tandis qu'en présence d'ultrasons seuls, le modèle Redlich-Peterson donne un meilleur ajustement.</p>	[32]
Pb/ écailles d'arachides, Pb/écailles de cacao,		<p>Chaque adsorbant, après lavage et séchage à 50 °C pendant 24 h, a été broyé et tamisé pour obtenir une fraction <1 mm.</p> <p>Des essais d'adsorption du plomb ont été réalisés en présence de plusieurs concentrations des cinq adsorbants : 0, 2, 5,10, 15, 20 et 30 g.L⁻¹.</p> <p>Comparaison des adsorbants non traités :</p>	[33]

<p>Pb/tourbe de sphaigne blonde,</p> <p>Pb/écorces de cèdre,</p> <p>Pb/écorces de pins gris</p>	<p>H₂SO₄ 0,75 M</p>	<p>L'étude de l'adsorption du plomb en présence de 20 g/L des différents adsorbants non traités a conduit aux résultats suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Après 1 h, les concentrations en plomb sont très faibles dans le cas des solutions contenant les écorces de pin gris (2,97 mg Pb/L), des écorces de cèdre (0,98 mg Pb/L) et des écailles de cacao (2,24 mg Pb/L). La tourbe de sphaigne et les écailles d'arachides se sont avérées moins efficaces avec des concentrations de plomb en solution 12,2 et 33,1 mg Pb/L. - Après 24 h, le rendement d'élimination du plomb en présence des écorces de pin gris est de 98,1 %, avec l'écorce de cèdre et les écailles de cacao, il est de 99,2 % et avec la tourbe de sphaigne, il atteint 96,5 %. Le rendement d'élimination de plomb lors de l'utilisation des écailles d'arachides estimé à 83,8 % est toutefois nettement plus faible que pour les autres matériaux naturels étudiés. <p>Comparaison des adsorbants traités par l'acide.</p> <p>Une élimination plus efficace est obtenue avec ce traitement. Ainsi, après 1 h les concentrations de plomb en solution sont très faibles (<1,5 mg Pb/L) pour tous les adsorbants, à l'exception des écailles d'arachides (9,1 mg Pb/L). Après 24 h, les rendements d'adsorption du plomb sont excellents pour les écorces de pin gris (99,3 %) et de cèdre (98,3 %), les écailles de cacao (100 %) et de la tourbe de sphaigne (98,3 %). Un rendement un peu plus faible a été mesuré lors de l'utilisation des écailles d'arachides (91,5 %).</p>	
---	---	---	--

Cu/peau d'amande		<p>L'adsorbant, lavé et séché de 80 ± 5 °C pendant 24 h, a été broyé et tamisé pour obtenir une gamme de tailles de particules de granulométries entre 1,25 et 2 mm.</p> <p>Les cinétiques d'adsorption du métal sont influencées par le temps de contact matériau-solution. En effet, plus le temps de contact augmente plus la quantité en métal fixée à l'équilibre croît. Pour une concentration de 100 mg.L^{-1}, la quantité fixée à l'équilibre était de $37,92 \text{ mg.g}^{-1}$. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est avéré plus adéquat pour décrire les résultats des cinétiques d'adsorption obtenus. Par ailleurs, comparé au modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir s'est avéré plus adéquat dans tout le domaine de concentrations étudiées. La capacité maximale est de $78,25 \text{ mg.g}^{-1}$. L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX après équilibre a montré l'existence du cuivre sur la surface du matériau.</p>	[34]
------------------	--	---	------

Nous avons aussi comparé les résultats de l'étude de l'adsorption de la RhB et du Cd par différents adsorbants naturels.

Dans cette recherche bibliographique, la RhB a été éliminée par plusieurs adsorbants naturels (sous produits de céréales, pomme de cèdre et les noyaux de nèfle). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3: Adsorption de la RhB sur divers adsorbants naturels.

Adsorbants	Agents d'activation	[RhB] (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	Référence
Sous produits de céréales	HNO_3 H_2SO_4 H_3PO_4	10-100	0,528	[32]
Pomme de cèdre	-	50-400	41,67	[27]
noyaux de nèfle	-	5-40	410,05	[30]

Les résultats du tableau 3 montrent que les noyaux de nèfle sont plus efficaces pour l'élimination de la RhB par rapport aux autres adsorbants. Sa capacité d'adsorption est plus importante. Elle est de l'ordre de 410.05 mg.g^{-1} .

Le tableau 4 présente quelques différents paramètres obtenus dans l'étude de l'élimination du cadmium sur différents adsorbants naturels (déchets de thé, bagasse de canne à sucre et sciure de bois).

Tableau 4: Les résultats d'élimination du Cd par quelques adsorbants naturels

Adsorbant	[Cd] (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	Taux d'adsorption (%)	Référence
Déchets de thé	200	42.01	97.5	[30]
Bagasse de canne à sucre	10	0.2	92	[35]
Sciure de bois	[10-30]	-	80	[36]

D'après ces résultats on remarque que le taux et la capacité d'adsorption les plus élevés ont été obtenus avec les déchets de thé. Par conséquent, ils représentent l'adsorbant le plus efficace parmi les trois adsorbants étudiés.

Références

- [1] L.ZHAO, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, thèse de Doctorat, Université de Limoges, École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523).2016
- [2] A.B.Mounia ; Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma
- [3] C. Ahmed –M. Wahiba ; Etude de l'élimination de la Rhodamine B par adsorption sur la bentonite brute et traitée. Mémoire de fin d'étude. Université de Dr Moulay Tahar -Saida 2013-2014
- [4] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [5] <http://e-biblio.univ mosta.dz/bitstream/handle/123456789/8323/MCHI15.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [6] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, « Chimie industrielle», 2ème édition, Edition DUNOD (1996).
- [7] K.Amel, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de Doctorat de l'université de Mentouri de constantine 2012.
- [8] Degremont E.G. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France (1996).
- [9] Balakina, T.D., and Baktueva, L. A., Plerum Publishing Corporation, 1264-1267 (1987).
- [10]Yatome C., Ogawa T., Itosh K., Sugigama A., Idaka E., J. SD.C, 103, 11; 395-398 (1987).
- [11] A. Sihem Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Diplôme de Doctorat université de Constantine faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle. 2008

- [12] S. S. Ahluwalia Removal of Heavy Metals by Waste Tea Leaves from Aqueous Solution. 14 April 2005.
- [13] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalin. 280 (2011) 1-13.
- [14] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. Biochem. Eng. J. 40 (2008) 8-18.
- [15] B. Faouzia ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de fin de Magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).
- [16] B. Habib - D Sabrina ; Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire De Fin D'étude. UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA.
- [17] Benefield L. D, Judkins J.F., Weand B. L., Process chemistry for water and wastewater treatment Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J), 1982.
- [18] Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S., dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, n°21, 2015.
- [19] Scrano L., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle), 1997.
- [20] El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Agadir, Maroc 2002.
- [21] M.W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, Journal of Asian Ceramic Societies Volume 3, Issue 3, 2015.
- [22] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse Université de Toulouse.
- [23] R. CALVET Les pesticides dans le sol. Édition France Agricole 2005.
- [24] B. Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister université de Ferhat Abbas Setif. 2014.

[25] B. Habib D. Sabrina . Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration, 29/06/2016 UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA Diplôme Master Spécialité: Chimie

[26] <https://www.industrie-techno.com/article/a-chaque-application-son-charbon-actif.37390>

[27] Meriem Zamouche, Oualid Hamdaoui ETUDE DE LA MODELISATION DE SORPTION DE LA RHODAMINE B PAR LES POMMES DE CEDRE. Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Annaba.

[28] M.Auta B.H.Hameed Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25, chemical engineering volume 171,issue 2, 1 july 2011, pages 502-509

[29] Celal Durana, Duygu Ozdesa, Ali Gundogdub, Mustafa Imamoglu, Hasan Basri Senturk, Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, Preconcentration and speciation of chromium.2010

[30] Divya Pal, Subodh Kumar Maiti, Abatement of cadmium (Cd) contamination in sediment using tea waste biochar through meso-microcosm study.2018

[31] Arris sihem I.Brahmia L.bousbaa Experimental Study of Removal of Rhodamine B by an Activated Cereal by Product. Energy procedia volume 18, 2012, pages 1208-1219.

[32] Oualid Hamdaoui Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. Desalination, volume 271, issue1-3, 15 April 2011, pages 279-286.

[33] J.F. Blais, E. Salvano, F. Hammy et G. Mercier, Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux.

[34] Maamar Boumediene, Elimination du cuivre en solutions aqueuses synthétiques par sorption sur la peau d'amande: étude cinétique et d'équilibre.2017

[35] Luisa Mayra Vera¹, Daniel Bermejo¹, María Fernanda Uguña¹, Nancy Garcia¹, Maritza Flores¹, Enrique González, Fixed bed column modeling of lead(II) and cadmium(II) ions biosorption on sugarcane bagasse.2019

[36] Lamy Bouziane a , Farida Bendebane a , Fadhel Ismail a & Rachid Delimi, Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design.2012

Conclusion

Ce modeste travail que nous avons réalisé n'est autre qu'une synthèse bibliographique sur l'adsorption des polluants organiques et inorganiques en phase aqueuse sur des adsorbants naturels. Dans cette étude nous avons défini l'adsorption comme étant une réaction de surface. Cette dernière à le pouvoir d'adsorber des polluants (colorants, métaux lourds, produits phytosanitaires, etc) et par conséquent diminuer le taux de pollution dans les effluents liquides. Nous avons montré aussi que le faible coût des bioadsorbants, car ils sont souvent issus de déchets agricoles, et la facilité de la mise en œuvre sont deux paramètres essentiels pour le développement de ce procédé.

Cette recherche bibliographique montre aussi qu'on peut utiliser une grande variété de matériaux naturels (pomme de cèdre, déchets de thé,...) comme adsorbants dans le but d'éliminer les polluants de la phase aqueuse. Ces matériaux naturels peuvent remplacer efficacement le charbon actif commercial dont le coût de fabrication est relativement élevé. Nous avons montré aussi dans cette synthèse bibliographique que l'efficacité de ces matériaux de substitution est due principalement à leur grande surface spécifique, et leur porosité importante. Nous avons aussi décrit quelques techniques de caractérisation comme la détermination de la surface spécifique par la méthode du BET, la diffraction des rayons X DRX, la spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier FTIR. Nous avons également fait une synthèse bibliographique de quelques travaux de recherche en rapport avec l'adsorption de polluants et de métaux lourds sur des adsorbants issus de déchets agricoles.

Résumé

Diverses activités humaines dans les domaines industriels, urbains ou agricoles provoquent la pollution des milieux aquatiques. Le déversement de ces rejets dans la nature sans aucun traitement préalable constitue une grande menace pour l'environnement.

L'objectif visé par le thème traité est d'un côté la valorisation des déchets agricoles et la dépollution environnementale. C'est dans ce contexte que nous avons orienté notre travail qui décrit une étude bibliographique sur l'adsorption de différents polluants (colorants ou métaux lourds) sur des adsorbants naturels (pomme de cèdre, déchets de thé, noyau de nèfle...etc).

Ces matériaux naturels peuvent remplacer efficacement le charbon actif commercial dont le coût de fabrication est relativement élevé. Nous avons montré aussi dans cette synthèse bibliographique que l'efficacité de ces matériaux de substitution est due principalement à leur grande surface spécifique, et leur porosité importante. Nous avons également fait une synthèse bibliographique de quelques travaux de recherche en rapport avec l'adsorption de polluants et de métaux lourds sur des adsorbants issus de déchets agricole.