

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Etude physicochimique de l'adsorption du plomb et
du chrome sur la sciure de bois activée**

Présenté par :

M^{lle} SAADI Hanane

M^{lle} NASRI Ryma

Devant le jury composé de :

M^{me} L. AIT BRAHAM

M^{me} T. IKHLEF

M^{me} Z. BOUARICHE

M^{me} H. BELKACEMI

M^r. S. HADDAD

Présidente

Examinatrice

Examinatrice

Encadreur

Co-Encadreur

Année 2015-2016

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant qui nous a donné la force et le courage pour faire aboutir ce travail.

Nous tenons à remercier également notre encadreur : Madame BELKACEMI et notre Co-encadreur Mr HADDAD pour leurs intérêts permanents portés à notre travail, et leurs disponibilités.

Nos remerciements anticipés vont aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font pour juger et apprécier notre travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont apporté leur aide précieuse sous forme de conseils ou de documentation pour mener à terme ce mémoire.

Merci à toutes et à tous

Dédicace

Je tiens à dédier ce travail :

*A ma très **chère** maman, À mon **cher** père*

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de vos sacrifices

- ❖ *A ma grand-mère : Baya*
- ❖ *A mon frère : Mohend*
- ❖ *A mes sœur : Siham, Celia, Sonia, Lila*
- ❖ *A mes oncles : Hilal, akli, Slimane*
- ❖ *A mes tantes : hassina, fariza*

- ❖ *A mes très **cher amis(es)** : dida, Lyes, Yasmina, Sofiane, Karim, Yassine, Takfarinas, et Tahar.*

Hanane

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à

Mes chers parents qui m'ont soutenu et qui ont beaucoup sacrifié pour moi

*Pour me voir réussir, ma cher mère qui m'a donné la vie ; Je leur dis merci
d'avoir cru en moi.*

A ma très chère sœur Hania.

Et mes très chers frères : Sofiane, Lamine.

A Toute mes chères amies : Kousseila, Souhila, Kahina, Sakina.

*Et Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la
réalisation de ce modeste travail,*

RYMA

Tables des matières

Liste des Figures.

Liste des Tableaux.

Liste des abréviations.

Introduction Générale 1

CHAPITRE I :Généralités sur la sciure de bois et son utilisation pour l'adsorption.

<i>I.1 Introduction</i>	3
<i>I.2.Composition chimique de la sciure de bois.</i>	3
<i>I.2.1. La cellulose.</i>	3
<i>I.2.2. Les hémicelluloses.</i>	4
<i>I.2.3. La lignine.</i>	4
<i>I.3. Généralités sur l'adsorption.</i>	5
<i>I.3.1. Adsorption physique (physisorption).</i>	5
<i>I.3.2. Adsorption chimique (chimi-sorption)</i>	6
<i>I.4. Défférents types d'adsorbants</i>	6
<i>I.5.Les facteurs d'influences sur l'adsorption</i>	6
<i>I.5.1.La surface spécifique.</i>	6
<i>I.5.2.La structure de l'adsorbant</i>	7
<i>I.5.3. La polarité</i>	7
<i>I.5.4. Paramètres physico-chimique</i>	7
<i>I.6. Les applications de l'adsorption</i>	7
<i>I.7. Mécanisme et l'étude de la cinétique de l'adsorption.</i>	7
<i>I.7.1.Description du mécanisme d'adsorption.</i>	7
<i>I.8. Isotherme d'adsorption.</i>	8
<i>I.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.</i>	8
<i>I.8.1.1. L'isotherme de type S</i>	9
<i>I.8.1.2. L'isothermes de type L</i>	9

Tables des matières

<i>I.8.1.3. L'isothermes de type H.</i>	9
<i>I.8.1.4. Lisothermes de type C.</i>	9
<i>I.9. Modèles d'adsorption.</i>	10
<i>I.9.1 Modèle de Langmuir.</i>	10
<i>I.9.2. Modèle de Freundlich.</i>	12
<i>I.9.3. Autres modèles.</i>	13
<i>I.10. Cinétique d'adsorption.</i>	13
<i>I.10.1. Modèle de la cinétique du premier ordre.</i>	14
<i>I.10.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.</i>	14
<i>I.10.3. Modèle basée sur la diffusion moléculaire.</i>	15
<i>11. Etude thermodynamique.</i>	15

CHAPITRE II :Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement.

<i>II.1Introduction.</i>	18
<i>II.2 Définition.</i>	18
<i>II.3Toxicités des métaux lourds.</i>	18
<i>II.3.1 Le Plomb.</i>	19
<i>II.3.1.1 Les sources du Plomb.</i>	20
<i>II.3.1. 2 Les caractéristiques et propriétés de Plomb.</i>	21
<i>II.3.1.3. Caractéristique physico-chimique de plomb.</i>	21
<i>II.3.1.4. Solubilités du plomb et de ces composés.</i>	22
<i>II.3.1.5. Spéciation de plomb en phase aqueuse.</i>	22
<i>II.3.2. Le chrome.</i>	23
<i>II.3.3. Le Cuivre...</i>	24
<i>II.3.4. Le fer.</i>	25
<i>II.3.5. Le manganèse</i>	25
<i>II.3.6. Le Zinc.</i>	26
<i>II.3.7. Le Cadimium.</i>	26
<i>4. Les sources.</i>	26

Tables des matières

II.4.1. Les sources naturelles.	26
II.4.2. Les sources anthropiques.	27
II.5. Répartition des métaux dans l'environnement.	28
II.5.1. Contamination des sols.	28
II.5.2. Les processus de transfert	29
II.5.3. Répartition des métaux lourds dans les sols.	29
II.5.4. Contamination de l'air.	30
II.5.5. Contamination de l'eau.	31
II.6. Impact toxicologique.	31
II.6.1. Exposition.	31
II.6.2. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.	32
II.6.3. Effets sur la santé.	32
II.7. Les techniques d'analyse.	27
II.7.1. Spectrométrie UV-Visible.	34
II.7.1.1. Définition.	34
II.7.1.2. Principe.	34
II.7.2. La spectroscopie Infrarouge (IR).	36
II.7.2.1 Définition.	36
II.7.2.2. Principe.	36
II.7.3 La spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).	37
II.7.3.1. Définition.	37
II.7.3.2. Principe.	37
II.7.4. Diffraction des rayons X (DRX).	38
II.7.4.1 Principe.	38
II.7.5. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).	39
II.7.5.1. Principe.	39
II.7.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	40
II.7.6.1. Définition.	40
II.7.6.2 Principe.	41

CHAPITRE III : Matériels et méthodes.

<i>III.1 Introduction.....</i>	<i>42</i>
<i>III.2 Préparation mécanique de la matière première (sciure de bois).</i>	<i>42</i>
<i>III.3 Activation chimique de la sciure de bois.....</i>	<i>42</i>
<i>III.4 Préparation de la solution de plomb.....</i>	<i>44</i>
<i>III.5 Préparation de la solution de chrome.....</i>	<i>45</i>
<i>III.6 Etude de la cinétique d'adsorption.</i>	<i>47</i>
<i>III.6.1 Le plomb.</i>	<i>47</i>
<i>III.6.1.1 Influence de la concentration.....</i>	<i>47</i>
<i>III.6.1.2 Influence du PH.....</i>	<i>48</i>
<i>III.6.1.3 Influence de la masse de l'adsorbant.....</i>	<i>48</i>
<i>III.6.1.4 Influence de la température.....</i>	<i>48</i>
<i>III.6.2 Le chrome.</i>	<i>48</i>
<i>III.6.2.1 Influence de la concentration.....</i>	<i>48</i>
<i>III.6.2.2 Influence du pH.</i>	<i>49</i>
<i>III.6.2.3 Influence de la température.....</i>	<i>49</i>
<i>III.6.3 Les analyses effectuées sur l'eau de purge..</i>	<i>49</i>

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

<i>IV.1 Etude de l'adsorption du plomb sur la sciure de bois activée</i>	<i>52</i>
<i>IV.1.1 Les paramètres d'influence de l'adsorption de Pb</i>	<i>52</i>
<i>IV.1.1.1 Influence de la concentration initiale de Pb</i>	<i>52</i>
<i>IV.1.1.2 Influence de PH</i>	<i>53</i>
<i>IV.1.1.3 Influence de la température.....</i>	<i>55</i>
<i>IV.1.1.4 Influence de la masse de l'adsorbant</i>	<i>56</i>
<i>IV.1.2 Etude de l'isotherme d'adsorption</i>	<i>56</i>
<i>IV.1.3 Modélisation des isothermes</i>	<i>57</i>

Tables des matières

<i>IV.1.3 .1 Modèle de Freundlich</i>	57
<i>IV.1.3 .2 Modèle de Langmuir</i>	58
<i>IV.1.4 Etude de la cinétique de l'adsorption de pb</i>	59
<i>IV.1.4 .1 Cinétique de pseudo premier ordre</i>	59
<i>IV.1.4.2 Cinétique de pseudo seconde ordre</i>	60
<i>IV.1.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire (diffusion interne)</i>	61
<i>IV.1.5 Etude thermodynamique de l'adsorption Pb</i>	63
<i>IV.1.6 Application des paramètres optimisés à l'adsorption de plomb dans l'eau de purge sonatrach (béjaia)</i>	65
<i>IV.1.6.1 Essai d'élimination de pb par l'adsorption dans l'eau de purge</i>	65
<i>IV.1.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption de Pb de l'eau de purge</i> ...	65
<i>IV.2. Etude de l'adsorption de chrome sur la sciure de bois activée</i>	68
<i>IV.2.1 Les paramètres influence du l'adsorption de Cr⁶⁺</i>	68
<i>IV.2.1.1. Influence de la concentration initiale de Cr⁶⁺</i>	68
<i>IV.2.1.2. Influence de pH</i>	69
<i>IV.2.1.3. Influence de la température</i>	69
<i>IV.2.2 Etude de l'isotherme d'adsorption</i>	70
<i>IV.2.3 Modélisation des isothermes</i>	71
<i>IV.2.3 .1 Modèle de Langmuir</i>	71
<i>IV.2.3 .2 Modèle de Freundlich</i>	72
<i>IV.2.4 Etude de la cinétique de l'adsorption de Cr⁶⁺</i>	72
<i>IV.2.4 Cinétique de pseudo seconde ordre</i>	72
<i>IV.2.6 Essai de l'élimination de Chrome par adsorption dans l'eau de purge de sonatrach (béjaia)</i>	74
<i>IV.2.6 .1 Etude cinétique</i>	74

Partie 2 : Caractérisation

<i>IV.3.1 Analyse infrarouge</i>	76
<i>IV.3.1 DRX</i>	77
<i>IV.3.1 Observation MEB</i>	78

Tables des matières

***Conclusion Générale*..... 80**

Annexes

Références Bibliographiques.

Liste des abréviations

ETM : éléments en traces métalliques.

SAA : spectrométrie d'absorption atomique.

IRTF : spectroscopie Infra- rouge à transformée de Fourier.

DRX : La diffraction à rayons X.

DSC : L'analyse calorimétrique différentielle.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

UV-Visible : spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.

Θ : Angle d'incidence des rayons X.

PH : potentiel hydrogène.

T : température .

M_{SBA} : la masse de l'adsorbant activée.

T_{amb} : La température ambiante.

T : temp (min).

IUPAC : Union internatonale de chimie pure et appliquée (en anglais : International Union of Pure of pure and Applied Chemistry).

η : Rendement.

Liste des figures

Figure. I.1 :structure chimique de la cellulose.....	3
Figure. I.2 :Exemple d'hémicellulose	4
Figure. I.3 :précurseurs de la biosynthèse de la lignin.....	5
Figure. I.4 :représentation des etapes de l'adsorption de l'adsorbat a la surface d'un adsorbant	8
Figure. I.5 :classification des isothermes d'adsorption Selon l'UPAC	8
Figure. I.6 :modèle d'adsorption de langmuir	10
Figure. I.7 :modèle d'adsorption de freindlich en multicouche	12
Figure. II.1 :Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb)	20
Figure. II.2 :Nodule de plomb, raffinés par électrolyse.....	22
Figure. II.3 :Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction de pH.....	23
Figure. II.4 :Cristaux de chrome ultra pur	24
Figure. II.5 :Repartition des déffirentes espèces chromique en fonction du PH à 25°C	24
Figure. II.6 :Schéma de déspositif expèrimentalUV-Visible.....	35
Figure. II.7 :Principe de la spectrophotometrie infrarouge.....	36
Figure. II.8 : Principe de fonctionnement de la spectrométrie d'adsorption atomique à flamme (SAA)	38
Figure. II.9 :Illustration de la loi de bragg.....	39
Figure. II.10 :Schéma d'une cellule Differentielle Scanning Calometry (DSC).....	40
Figure. II.11 :Microscopie électronique à balayage	41
Figure. IV. 1 :Quantité de Pb ²⁺ adsorbée par gramme de sciure de bois activée en fonction de temps pour differentes concentrations initiales de plomb	52
Figure. IV. 2 :Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de sciure de bois en fonction de la concentration initiale de pb	53
Figure. IV. 3 : Influence de pH sur l'adsorption de pb par la sciure de bois activée.....	54
Figure. IV. 4 :Influence de la température sur l'adsorption de pb sur la sciure de bois activée	55
Figure. IV. 5 :Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de pb sur la sciure de bois activée.....	56
Figure. IV. 6 :Isotherme de type C de l'adsorption de pb sur la sciure de bois selon la classification de l'UPAC	57
Figure. IV. 7 :La modélisation de l'isotherme de l'adsorption de pb selon le modèle de Freundlich.....	58

Liste des figures

Figure. IV. 8 : Modèle de langmuir pour l'isotherme de l'adsorption de Pb sur la sciure de bois activée	59
Figure. IV. 9 : Courbes de modèle de la cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre pour différentes concentrations de Pb	59
Figure. IV. 10 : Modèle cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption de Pb à différentes concentrations	60
Figure. IV. 11 : Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour différentes concentration de Pb	62
Figure. IV. 12 : Evaluation des paramètres thermodynamique de l'adsorption de Pb	63
Figure. IV. 13 : Suivi de la cinétique de l'adsorption par SAA de Pb de l'eau de purge	65
Figure. IV. 14 : Modèle pseudo 2 ^{ème} ordre de la cinétique de l'adsorption de Pb dans l'eau de purge	66
Figure. IV. 15 : Rendement de l'élimination de Pb dans l'eau de purge	67
Figure. IV. 16 : Quantité de Cr ⁶⁺ adsorbée par gramma de sciure de bois activée en fonction de temps pour différentes concentration initiale	68
Figure. IV. 17 : Influence de pH sur la cinétique de l'adsorption de Cr(IV).....	69
Figure. IV. 18 : Influence de la température sur l'adsorption de Cr ⁶⁺	70
Figure. IV. 19 : Isotherme type C de l'adsorption du Chrome sur la sciure de bois activée	70
Figure. IV. 20: Isotherme de langmuir de l'adsorption duchrome	71
Figure. IV. 21 : Modèle de Freundlich de l'adsorption de chrome	72
Figure. IV. 22 : Modèle du pseudo seconde ordre de l'adsorption de chrome pour différentes concentrations	73
Figure. IV. 23: Suivi de la cinétique d'adsorption par UV-Visible de Cr de l'eau de purge...	74
Figure. IV. 24: Modèle de pseudo de 2 ^{ème} ordre de la cinétique de l'adsorption de Cr dans l'eau de purge	74
Figure. IV. 25 : Rendement de l'élimination du Cr dans l'eau de purge	75
Figure. IV. 26 : Spectres infrarouge de la sciure de bois non activée et activée,en comparaison avec les résidus d'adsorption de Pb à pH=2 avec chauffage à 60°C.....	76
Figure. IV. 27 : Diffractogrammes X de la sciure de bois non activée et activée, en comparaison avec les diffractogrammes X des résidus après adsorption de Pb	77
Figure. IV. 29 : Comparaison des images par MEB	79

Liste des figures

Liste des tableaux

Tableau I.1 :Composition atomique des constituants de la matière ligneuse de bois.....	3
Tableau II.1 Caractéristiques physico-chimique de plomb	21
Tableau II.2 : Divers propriétés physiques de chrome	23
Tableau II.3 :Rapport de flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds ..	27
Tableau II.4 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	28
Tableau II.5 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques	30
Tableau II.6 : Principaux effets des métaux lourds.....	33
Tableau II.7 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant de qualité d'une eau potable (Législation française, OMS)	33
Tableau II.8 : Normes des métaux lourds	34
Tableau III.1 : Composition chimique de l'eau de purge.....	44
Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption de pb	58
Tableau IV.2 :Paramètre de modèle de cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre pour l'adsorption de pb ²⁺	60
Tableau IV.3 : Paramètre de modèle cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption de pb ²⁺	61
Tableau IV.4 : Diffusion intraparticulaire du pb a différentes concentration initiale	62
Tableau IV.5 : L'énergie libre ΔG de l'adsorption de plomb	64
Tableau IV.6 : Essai d'adsorption de Pb dans l'eau de purge	67
Tableau IV.7 : Paramètre de modèle de freundlich de l'adsorption de chrome	72
Tableau IV.8 : Paramètre de modèle de cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption de chrome.....	73

Introduction

Générale

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer d'importantes nuisances [1].

Les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit alors que les métaux lourds sont présents en traces. Ainsi, la plupart des scientifiques appellent les métaux lourds : éléments en traces métalliques (ETM).

L'activité humaine a renforcé cette présence; en effet, le nombre d'ETM jouent un rôle important dans la vie quotidienne :

- Le cuivre (Cu), dans le domaine de l'électronique ainsi que comme fongicide (sulfate de cuivre, notamment utilisé lors du traitement des vignes) ;
- Le fer (Fe) et ses alliages, aciers, aciers inoxydables ;
- Le plomb (Pb) pour les batteries d'accumulateurs (en particulier pour les automobiles), les tuyauteries, les soudures, les peintures anticorrosion (minium) et les munitions [2].

Différents procédés de décontamination des eaux polluées ont été développées, parmi ceux-ci, nous trouvons l'extraction liquide-liquide et l'adsorption sur le charbon actif, sur l'argile, sur la sciure de bois etc... Ce dernier, est considéré comme un traitement de choix, en raison de son abondance, son coût bas et son efficacité prouvée vis-à-vis de l'adsorption du plomb [5].

Cependant, la valorisation de la sciure de bois comme support filtrant ou adsorbant dans l'épuration des eaux usées, nécessite une connaissance de la structure, de la texture et des propriétés du matériau [3].

La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée, en lui faisant subir un traitement chimique. La modification du bois peut être faite à l'aide des acides forts comme H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou encore par des enzymes.

Ce traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières : en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice, et en augmentant sa surface spécifique [3,4].

L'objectif de notre travail est d'étudier l'adsorption des métaux lourds, tels que les cations de Pb^{2+} et le chrome hexavalent sur la sciure de bois activée par H_2SO_4 , ainsi que l'étude l'influence de quelque paramètre expérimentaux sur la cinétique et l'optimisation de leur adsorption, et son application sur l'eau de purge des réservoirs pétrolières de SONATRACH.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres, après une introduction générale :

- Le premier est une revue bibliographique sur le thème et la problématique, qui consiste en une synthèse des connaissances sur les mécanismes de l'adsorption des métaux.
- Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les métaux et leurs effets sur l'environnement.
- Dans le troisième chapitre, nous abordons la mise en œuvre expérimentale en présentant les protocoles et les différentes techniques d'analyse appliquées.
- le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats originaux et à leur discussion.
- Notre mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

*Généralités sur la
sciure de bois et son
utilisation pour
l'adsorption*

I.1 Introduction

Le bois est un matériau composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. C'est un matériau de construction dont la transformation industrielle génère des sous-produits et des sciures, qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tels que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible coût [5].

I.2 Composition chimique de la sciure de bois

Le bois est un matériau composite naturel constitué de fibres de structures complexes (*tableau I.1*). Ces fibres sont constituées de micro fibrilles de cellulose (40-50%), enrobées de deux types de polymères amorphes : la lignine (25-30%) et les hémicelluloses (15-25%) [6].

Tableau (I.1) : composition atomique des constituants de la matière ligneuse de bois [7].

Teneurs en Eléments	Cellulose et Hémicellulose	Lignine
C %	44	61
H %	06	06
O %	50	33

I.2.1 La cellulose :

La cellulose est le constituant majoritaire du bois, formée de maillons de glucose, dont la formule brute est $C_6H_{10}O_5$.

C'est un homopolymère dont l'unité de base est le glucose et les unités sont liées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques (voir *figure I.1*). Le degré de polymérisation varie selon l'espèce végétale et peut atteindre 15000 [8].

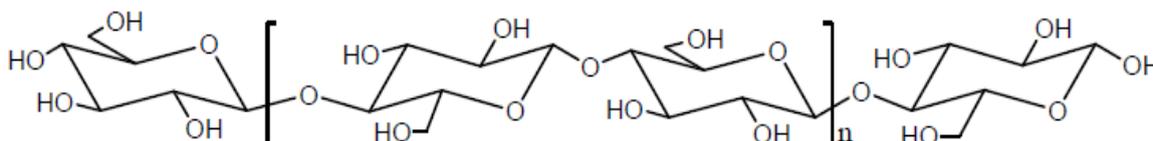


Figure I.1 : structure chimique de la cellulose [8].

I.12.2 Les hémicelluloses :

Contrairement à la cellulose qui est un homopolysaccharide, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides. Cela signifie qu'elles sont constituées d'unités structurales de nature différentes (*figure I.2*). Soit des hexoses (glucose ; galactose ; mannose), soit des pentoses (xylooses ; arabinoses). Le degré de polymérisation des hémicelluloses ne dépasse pas 200 [9].

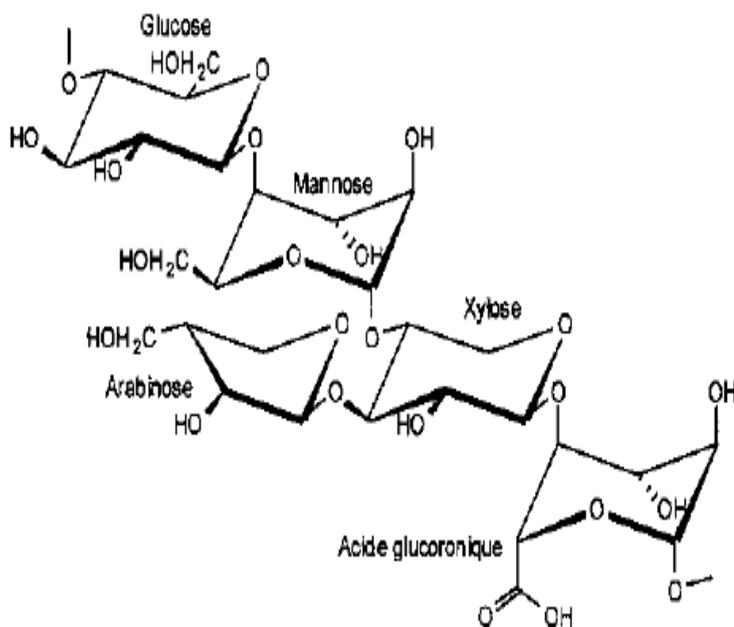


Figure I.2 : Exemple d'hémicelluloses [8].

I.2.3 La lignine

La lignine est de point de vue quantitatif, la deuxième substance macromoléculaire la plus abondante après la cellulose, elle représente 16 à 33% de la masse de bois. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses.

C'est un polymère tridimensionnel amorphe et de nature phénolique qui assure la rigidité de la paroi cellulaire. Dans le bois, la lignine est bio synthétisée à partir de trois alcools (*figure I.3*) : les p-coumarylique, coniférylique et sinaphylique [10].

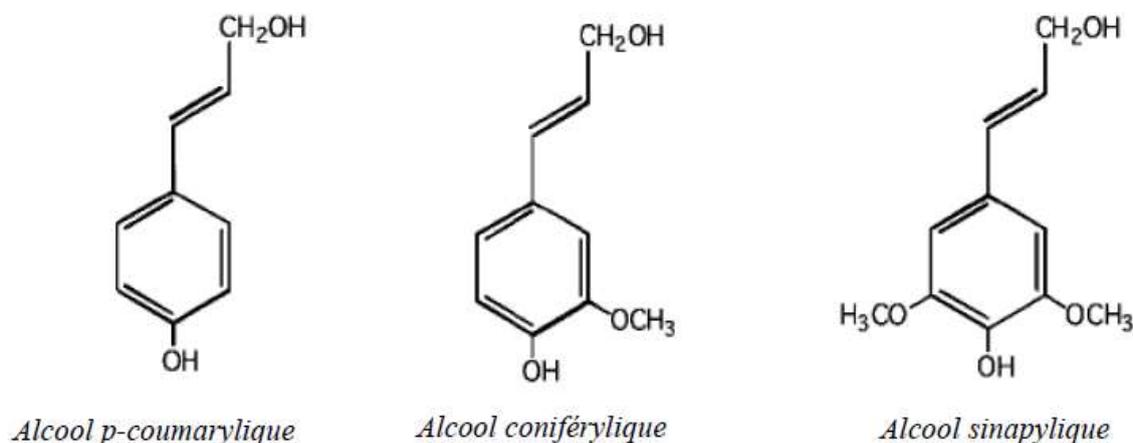


Figure I.3 : Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel & Wegener).

I.3 Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interraccial et réversible. Elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type *Van Der Waals*.

Donc l'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [11].

❖ *On distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.*

I.3.1 Adsorption physique (*physisorption*)

C'est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface de solide, et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules (elle n'est pas accompagnée d'une interaction chimique entre les adsorbées et l'adsorbant) [12].

I.3.2 Adsorption chimique (*chimisorption*) :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van Der Waals, avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il existe donc des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant, le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

I.4 Différentes types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface spécifique et active par unité de masse.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [13].

I.5 Les facteurs d'influence sur l'adsorption :

❖ Plusieurs *paramètres influent sur l'adsorption*, parmi lesquels on cite :

I.5.1 La surface spécifique :

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. La surface spécifique est plus grande, si l'adsorbant est à l'état plus divisé.

I.5.2 La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et la dimension des pores de l'adsorbant.

I.5.3 La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [14].

I.5.4 Paramètres physico-chimiques

- Le pH du milieu ;
- La température ;
- La concentration de l'adsorbat ;
- La masse de l'adsorbant.

I.6 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques ;
- La décoloration des jus sucrés ; [15]
- L'élimination des métaux lourds des effluents.

I.7 Mécanisme et l'étude de la cinétique de l'adsorption

I.7.1 Description du mécanisme de l'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes (*figure I.4*).

- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert de soluté vers la surface de l'adsorbant)
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure de l'adsorbant vers les sites actifs).

- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule considérée comme immobile. [16]

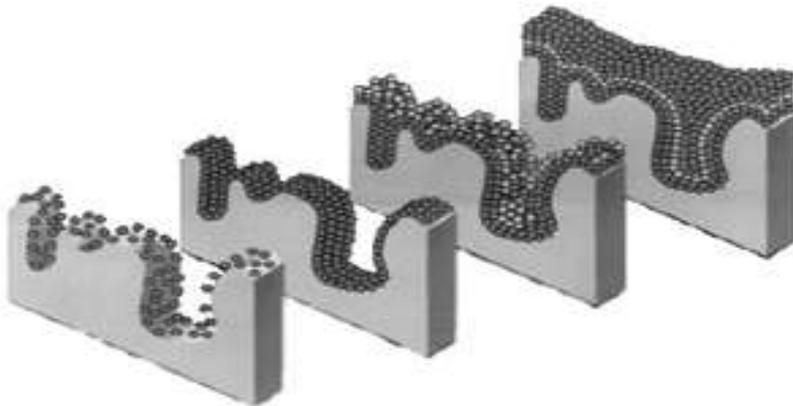
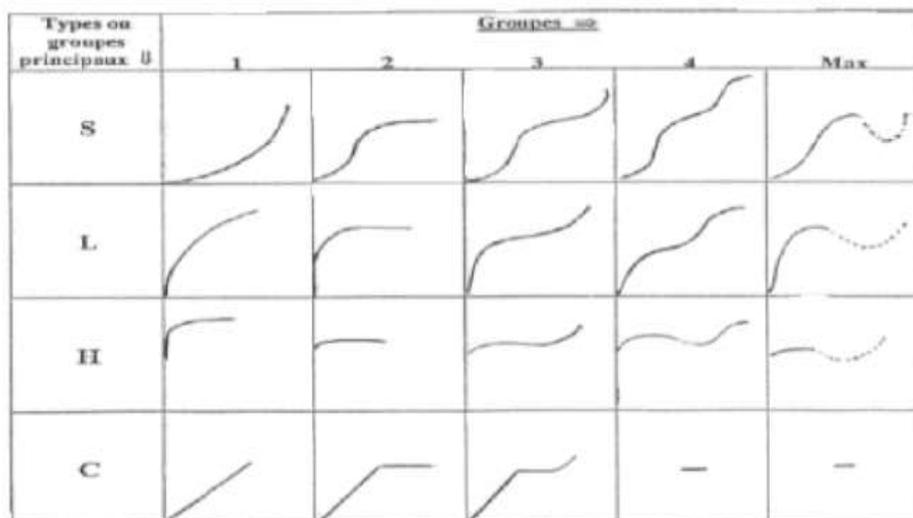


Figure I.4 représentation des étapes de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant. [17]

I.8 Isotherme d'adsorption :

I.8.1 Classification des isothermes d'adsorption :

En 1974, Gille et ses collaborateurs [18] ont classé les isothermes en phase liquides au contact d'un solide en quatre groupes principaux : S (sigmoïdes), L (Langmuir), H (haute affinité), C (partition constante). La figure I.5 résume cette classification.



Concentration à l'équilibre

Figure I.5 : classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC d'après Gille [18].

I.8.1.1 L'isotherme de type S

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

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

I.8.1.2 L'isotherme de type L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte.

I.8.1.3 L'isotherme de type H

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

I.8.1.4 L'isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont

capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [19].

I.9 Modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu l'adsorption. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nome isotherme [20], et qui dépend le plus de la température

Plusieurs modèles mathématiques et empiriques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations, les modèles les plus souvent utilisés *sont* :

I.9.1 Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur un certain type d'hypothèses et de critères [21] : Une seule couche monomoléculaire se forme sur le solide et est adsorbée (*figure I.6*).

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

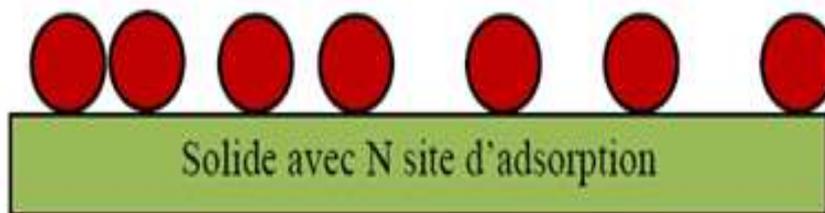


Figure I.6 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

❖ L'équation de Langmuir s'écrit comme suit

$$q_e = x/m = (q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \dots \dots \dots I.1$$

Où : q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
 q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant (mg /g).
 C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).
 K_L : constante de Langmuir.

❖ Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, Le terme $K_L.C_e$ tend vers zéro.

L'équation de Langmuir devient :

$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e$I.2

❖ Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K_L.C_e$ devient largement supérieur à 1, l'équation est réduite à :

$q_e = q_m$ I.3

❖ La linéarisation de l'équation de Langmuir donne

$1/q_e = (1/q_m \cdot K_L) (1/C_e) + (1/q_m)$I.4

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $(1/q_m \cdot K_L)$ et d'ordonnée à l' origine $(1/q_m)$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation et qui sont q_m et K_L [22].

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension (R_L), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir, cette constante est calculée selon de l'équation suivante : [23]

$R_L = 1/ (1+b C_0)$ I.5

Où : $R_L > 1$: *non favorable*

$0 < R_L < 1$: *favorable*

Tel que : $b = (1/C_0) + K_L$

I.9.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure I.7) [24].



Figure I.7 : modèle d'adsorption de Freundlich en multicouches.

❖ L'équation du modèle est empirique et largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme comme suit :

$q_e = x/m = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$I.5

Où : q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g)

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté.

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

❖ La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique :

Ln q_e = Ln k_f + (1/n_f) Ln C_e.....I.5

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n qui représente l'intensité de l'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de 1/n, on distingue les différents cas suivants :

- 1/n=1 l'isotherme est linéaire de type C.
- 1/n >1 l'isotherme est convexe de type S.
- 1/n<1 l'isotherme est concave de type L.
- 1/n<<1 l'isotherme est de type H.

I.9.3 Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour d'écrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tels que le modèles de Timkine, Dubinin –Radushkevich, etc. Mais la plupart de ses modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate [25].

I.10 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide est l'adsorbat en phase liquide et atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

❖ *Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption : [26]*

I.10.1 Modèle de la cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de liaisons entre solutés et sites actifs [27]. L'équation différentielle de Lagergren est exprimée par la formule qui suit :

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots I.6$$

Où : k_1 : la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

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

q_t : quantité adsorbée à l'instant t.

➤ L'intégration de cette équation entre 0 et t donne :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \text{Ln } q_e \dots\dots\dots I.7$$

➤ L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue permettant de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre k_1 [25].

➤ La valeur de q_t en mg/g est obtenue à l'instant t par :

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \dots\dots\dots I.8$$

Où : V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_0 : concertation initiale de la solution (mg/L)

C_t : concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

10.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo seconde ordre qui qualifie les interactions entre soluté et adsorbant ou bien entre soluté et molécule du solvant, et son équation différentielle s'écrit :

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots I.9$$

Où : k_2 : constante de vitesse de seconde ordre (g.mg⁻¹ .min⁻¹).

❖ *L'intégration* de cette équation entre 0 et t.

$$1 / (q_e - q_t) = k_2 \cdot t + 1/q_e \dots\dots\dots I.10$$

Ou encore :

$$1/q_t = (1/q_e) \cdot t + 1 / (k_2 q_e^2) \dots\dots\dots I.11$$

❖ Dans ce cas, la représentation de $1/q_e - q_t$ en fonction de t à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse k_2 , et l'ordonnée à l'origine permet de vérifier la valeur de q_e .

I.10.3 Modèle basée sur la diffusion moléculaire

I.10.3.1 Modèle de la diffusion interne (intra-particulière)

La diffusion intra-particulière est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulière peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra- particulière proposée par Weber et Morris [25].

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots I.12$$

Où : k_{int} : la constante de diffusion intra particule (mg. g⁻¹ .min^{-1/2})

✓ *La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle, ou bien en traçant le graphique q_t en fonction de $t^{1/2}$.*

I.11 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie et l'enthalpie libre nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS°), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH°) et la spontanéité (ΔG°).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d , défini comme étant les rapports des quantités fixée (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution [28]. Il est donné par cette solution :

$$K_d = q_e / C_e \dots \dots \dots \text{I.13}$$

Où : q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = ((C_i - C_e) / m) \cdot V \dots \dots \dots \text{I.14}$$

Où : C_e : concentration de soluté à l'équilibre mg /L

m : la masse de l'adsorbant

C_i : concentration initiale du soluté (mg/L)

V : volume de la solution (L).

D'où :

$$K_d = ((C_i - C_e) / C_e) \cdot V/m \dots \dots \dots \text{I.15}$$

- ❖ La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et à pression constantes est défini en fonction de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \dots\dots\dots \mathbf{I.16}$$

- ❖ La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \ln K_d \dots\dots\dots \mathbf{I.17}$$

- ❖ Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K_d \dots\dots\dots \mathbf{I.18}$$

- ❖ L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots\dots\dots \mathbf{I.19}$$

- ❖ On obtient alors :

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / R \cdot T) \dots\dots\dots \mathbf{I.20}$$

La droite de K_d en fonction de $1/T$ permet de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°), et la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité et l'endothermicité du processus d'adsorption. La valeur de (ΔG°) nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [28].

Chapitre II

*Généralités sur métaux
lourds et leurs effets sur
l'environnement*

II.1 Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. À l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [29]. À concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [30]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [31].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur l'organisme, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [32].

II.2 Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse (5g/cm^3). Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [33].

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (CrVI), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

II.3 Toxicités des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement de processus biologique (oligo-éléments), c'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (CrIII), de l'arsenic (As) et du titane (Ti).

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), et l'antimoine (Sb) [34].

Dans la littérature six métaux ont été étudiés en particulier : le cadmium, le plomb, le cuivre, le Fer, le Zinc et le Manganèse.

- ***Pourquoi le choix ces six métaux ?***

Les deux premiers (Pb et Cd) ont les propriétés de transport et changent de forme chimique, ils ont une conductivité électrique élevée qui expliquent leur utilisation dans de nombreuses industries. Enfin, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme. Les éléments Cu, Fe, Zn et Mn seront aussi évoqués.

En effet, contrairement aux deux précédents, ces quarts métaux sont considérés comme oligo-éléments et sont indispensables au déroulement des processus biologiques dans le métabolisme et ne deviennent toxiques qu'au-delà d'un certain seuil.

II.3.1 Le plomb

Le ***plomb(Pb)*** est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont évoquées d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets de véhicules à moteur [35]. Les rejets dans les milieux aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie.

Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées que dans la zone océanique, à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs en plomb sont inférieures à 50 µg/L sont considérées comme non contaminées [36].

Ces composés à l'état liquide sont extrêmement volatiles et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont parfois solubles, ils passent immédiatement dans le sang et, par leur capacité de bioaccumulation, ils vont, dans un premier temps, se stocker dans le foie.

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Généralement, les carburants représentent la source principale d'émission du plomb

dans l'environnement. Mais, il existe d'autres ressources d'émissions telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides. L'exposition à long duré à des niveaux du plomb relativement bas ou l'exposition à court duré à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [37].

II.3.1.1 Les sources du plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, il se trouve principalement dans les gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) (figure.1) [38]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.



Figure II.1 : Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb).

II.3.1.2 Les caractéristiques et propriétés du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation (0), (+II) et (+IV), mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état (+II). Le degré (+IV) n'existe que dans des conditions oxydantes sévères. Le degré (+II) est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour formés

les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [39].

Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences. [40]

II.3.1.3 Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le *tableau II.1*.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [41]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	(Pb ²⁺ / Pb) = - 0,13 V ; (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺) = -1,5V

II.3.1.4 Solubilité du plomb et de ces composés

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C, et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S²⁻), ou au

phosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et il est alors immobilisé dans l'environnement [42].

Le plomb métallique est résistant à l'acide sulfurique *figure II.2*. Il est par contre rapidement dissout dans l'acide nitrique. Les sels du plomb sont généralement solubles dans l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

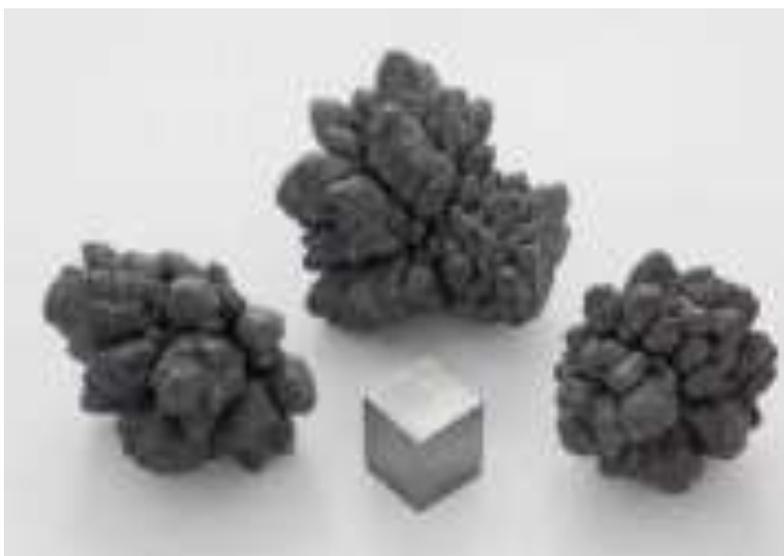


Figure II.2 : Nodules de plomb, raffinés par électrolyse.

II.3.1.5 Spéciation du plomb en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb^{+2}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de (10^{-9}m) à (10^{-8}m). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de son caractère acide, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins [43].

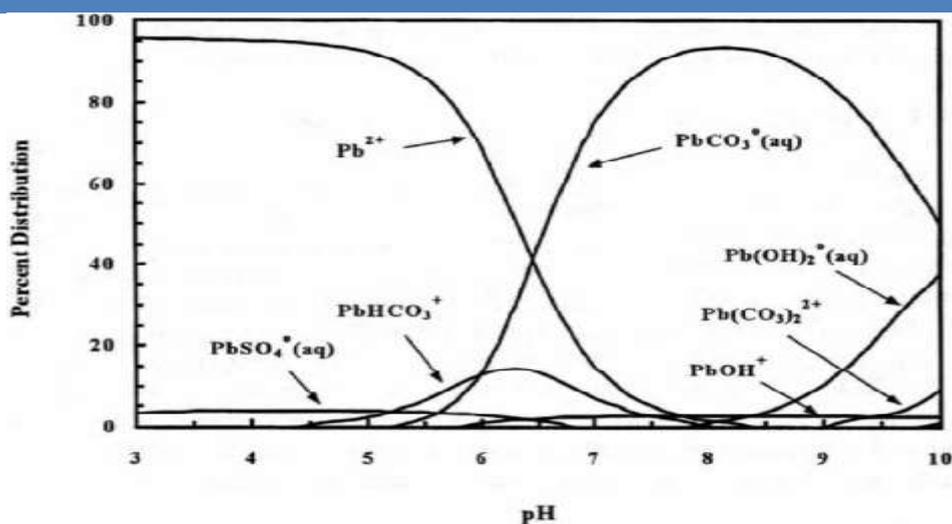


Figure II.3 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.

3.2 Le chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément (tableau II.2) est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition [44].

Tableau II.2 Divers propriétés physiques du chrome [44].

Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39+ 0,05A
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1875°C
Point d'ébullition	2671°C
Energie de fusion	16,9 KJ mol ⁻¹
Energie de vaporisation	344,3 KJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23*10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1856,85°C



Figure II.4 : Cristaux de chrome ultra pur.

-Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné par la figure II.5.

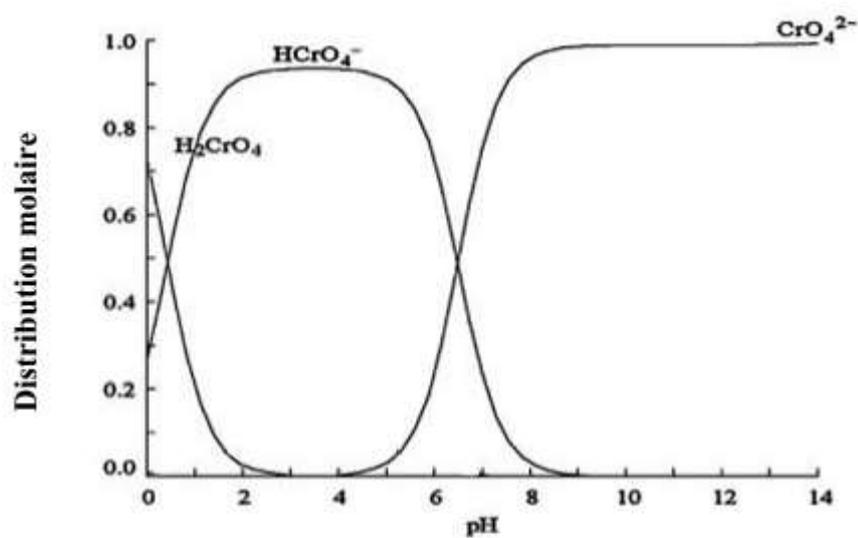


Figure II.5 : Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

II.3.3 Le Cuivre

Le *cuivre* (*Cu*) est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ **70 ppm (30 à 100 ppm)**.

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68% ; de la contamination par le sulfate de cuivre des rejets d'eaux usées qui contiennent encore de cuivre, même après traitement. Et aussi un élément essentiel chez l'homme et l'animal. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de *l'ADN* d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [36].

II.3.4 Le fer

Le *fer* (*Fe*) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance, sa présence dans l'eau peut avoir divers origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques) ; corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs.

Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique, coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose [45].

II.3.5 Le manganèse

Le manganèse (Mn) est un minéral qui intervient dans l'activité de nombreuses enzymes impliquées dans la protection des cellules contre les radicaux libres.

Une carence en manganèse se traduit par des affections allergiques ORL, des palpitations, de la tachycardie, des atteintes articulaires, de l'irritabilité et de l'agitation. L'intoxication aiguë

au manganèse cause divers syndromes pulmonaires : fièvre des métaux, pneumonie au manganèse ou intoxication aiguë par ingestion.

Selon les résultats d'une étude sur cet oligoélément menée par des chercheurs canadiens, une concentration élevée de manganèse dans l'eau potable conduit à la réduction du quotient intellectuel (QI) des enfants [45].

II.3.6 Le zinc

Le *zinc* (*Zn*) entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Le zinc est l'un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus, n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique: maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs [45].

II.3.7 Le cadmium

Le *cadmium* (*Cd*) a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité électrique; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Le cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [34].

II.4 Les sources

II.4.1 Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme

d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [46].

Le *tableau II.3* montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau II.3: Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [47].

<i>Elément</i>	<i>Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)</i>
Cadmium	1,897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

II.4.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle, qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [48].

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- activités pétrochimiques.
- utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières Industrielles, fours à ciment....).
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations) Incinération de déchets.
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le *tableau II.4* présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau II.4 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement. [49]

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

II.5 Répartition des métaux lourds dans l'environnement

II.5.1 Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale.

Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.[50]

II.5.2 Le processus de transfert

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous. [51]

II.5.3 Répartition des métaux lourds dans les sols

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal.

- Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
 - S'il est insoluble, il va rester dans le sol.
- ❖ La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol:
- Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
 - Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relégués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol). [52]

Tableau II.5 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques [53].

	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apports Anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	Nature des apports Anthropiques
Cadmium (Cd)	0.2	46	2-4-5
Cobalt (Co)	23	100-200	3-2
Chrome (Cr)	100-200	1500-3000	1-2
Cuivre (Cu)	45-70	80-150	3-4-5
Nickel (Ni)	80	2000	3
Plomb (Pb)	13-16	30	1-2-3-4-5-6
Zinc (Zn)	70-132	120	3-4-5-6

Nature des apports anthropiques (tableau II.5) :

- 1 : retombées atmosphériques
- 2 : épandages boues de station d'épuration
- 3 : activités industrielles
- 4 : activités urbaines et trafic routier
- 5 : activités agricoles
- 6 : activités minières

II.5.4 Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes [54] :

- Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ;
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Dans l'air ambiant, on trouve de

nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

II.5.5 Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) [55].

Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges,

II.6 Impact toxicologique

II.6.1 Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique.

Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques [56]. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

II.6.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

À de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton [57]. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés.

En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

II.6.3 Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (*tableau II.6*) [58].

Tableau II.6 : Principaux effets des métaux lourds

<i>Eléments</i>	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier [59]. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (*tableau II.7*).

Tableau II.7 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant de qualité d'une eau potable (Législation française, OMS) [60].

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/l	10 µg/l
Cd	5,0 µg/l	3,0 µg/l
Cr	50 µg/l	50 µg/l (mercure total)
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (mercure total)	1,0 µg/l (mercure total)
Ni	20 µg/l	20 µg/l
Pb	10 µg/l	10 µg/l
Se	10 µg/l	10 µg/l

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes

chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium (*tableau II.8*).

Tableau II.8 : Normes des métaux lourds [61].

Composé toxique	Composé toxique	Rejets industriels
Mercure	1 µg/l	/
Argent	10 µg/l	/
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (CrVI)
Arsenic	50 µg/l	/

II.7 techniques d'analyse

II.7.1 Spectrophotométrie UV-Visible

II.7.1.1 Définition

La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse quantitative d'un grand nombre d'espèce organique et inorganiques. Elle est base sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétique. [62]

II.7.1.2 Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement les spectroscopies, car leur énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{ele} + \Delta E_{vib} \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [63].

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un monde quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times c \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Où : A : Absorbance de la solution ;

l : Largeur de la cellule contenant la solution ;

c : Concentration du composé en solution ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire de composé (constante) [64].

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

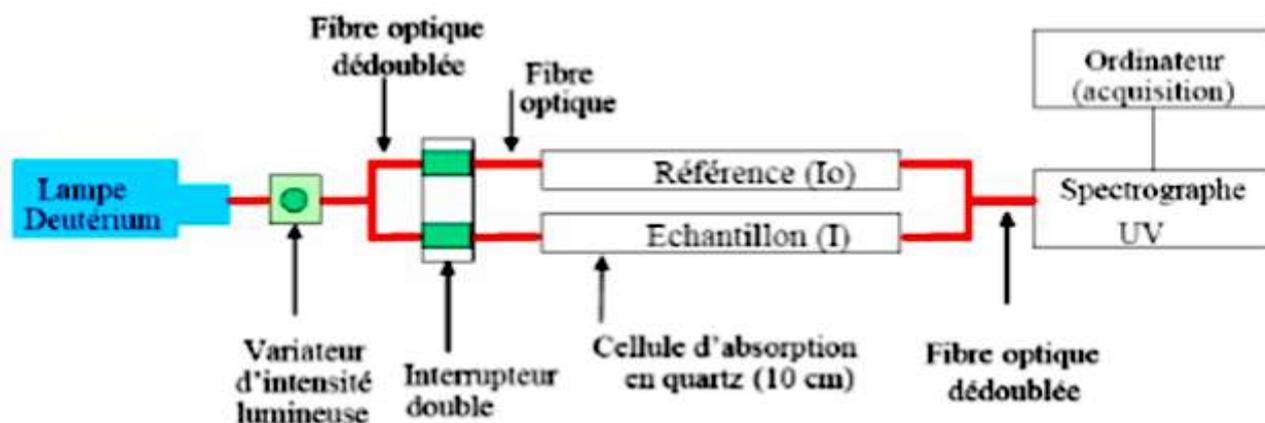


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental UV-Visible [65].

II.7.2 La spectroscopie Infra rouge (IR)

II.7.2.1 Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du system étudié. [62]

II.7.2.2 Principe

Un faisceau de *lumière IR* traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [66] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \text{ mm}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \text{ mm}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$)

L'analyse **IR** s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20% de matériau finement broyé.

- ❖ Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission.

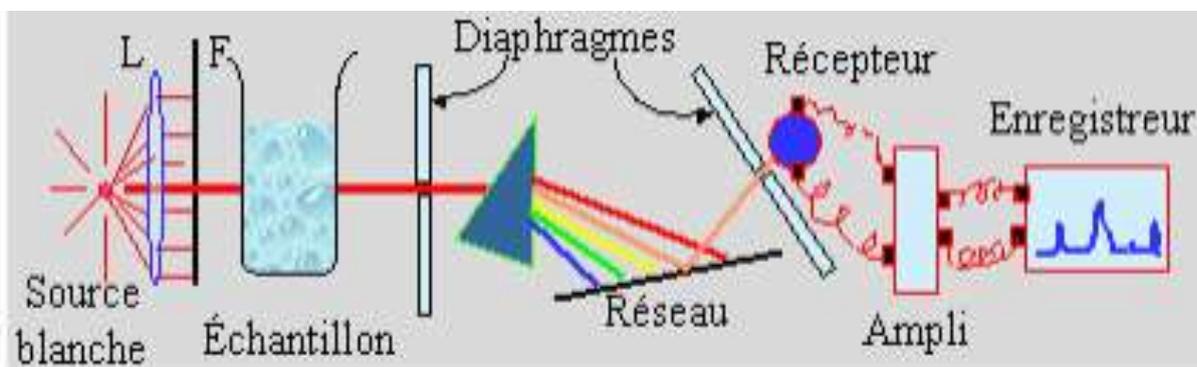


Figure II.7 : Principe de la spectrophotométrie infrarouge [67].

II.7.3 La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

II.7.3.1 Définition

C'est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative qui englobe une large gamme d'application en particulier la chimie minérale. Elle permet de doser plus de soixante-dix éléments, métalliques, à l'état de trace (p. p. m) et même d'ultra traces (p .p . b). [68]

II.7.3.2 Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

La *figure II.7* ci-dessous présente le principe de fonctionnement de la spectrométrie d'Adsorption atomique à flamme (SAA) ou le faisceau lumineux issue de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueur d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entre de détecteur (4). [62]

On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et les intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et la concentration de l'élément. Ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et/ou de doser (analyse quantitative) les éléments [63].



$$A = \log(I_0) \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Où : A : est l'absorbance de l'échantillon à l'état de vapeur atomique [68].

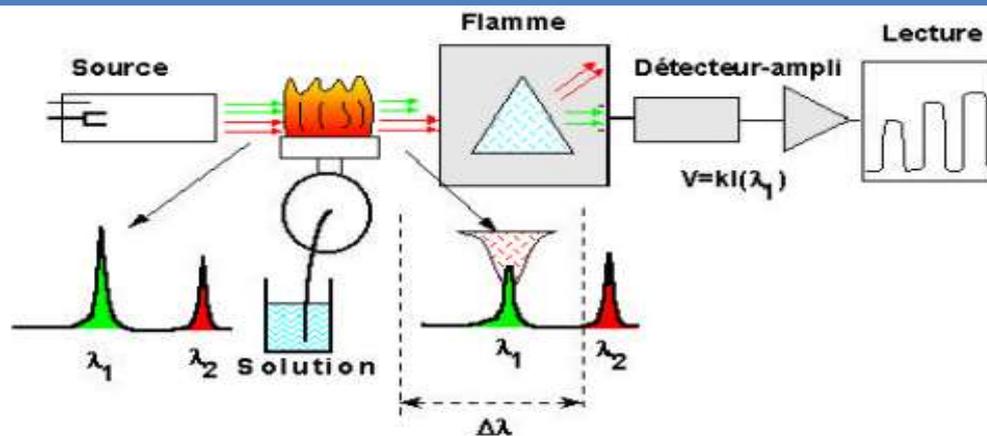


Figure II.8 : Principe de fonctionnement de la spectrométrie d'Adsorption Atomique à flamme (SAA).

II.7.4 Diffraction des Rayons X (DRX)

II.7.4.1 Principe

La diffraction des rayons (**X**) est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...etc.) de fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons (**X**) par une famille de plans réticulaires favorablement orientés sous un angle (θ) par rapport au faisceau incident.

Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffractogramme par l'observation de raie a partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires, caractéristique d'un composé cristallin donné, à l'aide de la *loi Bragg* :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{II.4}$$

Où : λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.
 n : Nombre d'onde. [69]

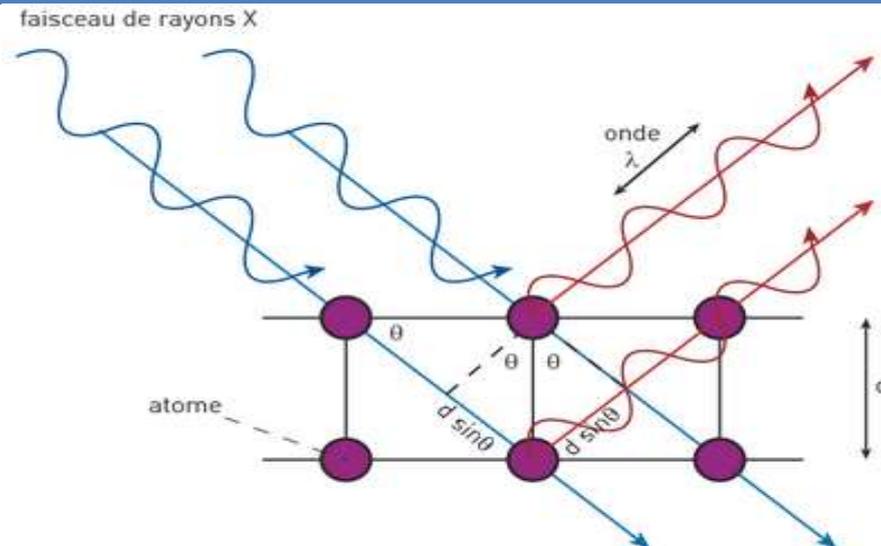


Figure II.9 : Illustration de la loi de Bragg

II.7.5 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

II.7.5.1 Principe

L'analyse (*DSC*) (Différentiel Scanning Calometry) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin [70].

La DSC reste la technique la plus répandue pour la caractérisation des dépôts du fait qu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique.

En effet, l'appareil mesure le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à la référence (inerte) pour suivre le même programme de température, malgré les phénomènes dont il est le siège.

Cette mesure s'effectue soit dans des conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. La **Figure II.10** représente le schéma de la cellule DSC.

Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur les transitions ou les transformations de phase et les chaleurs de réactions.

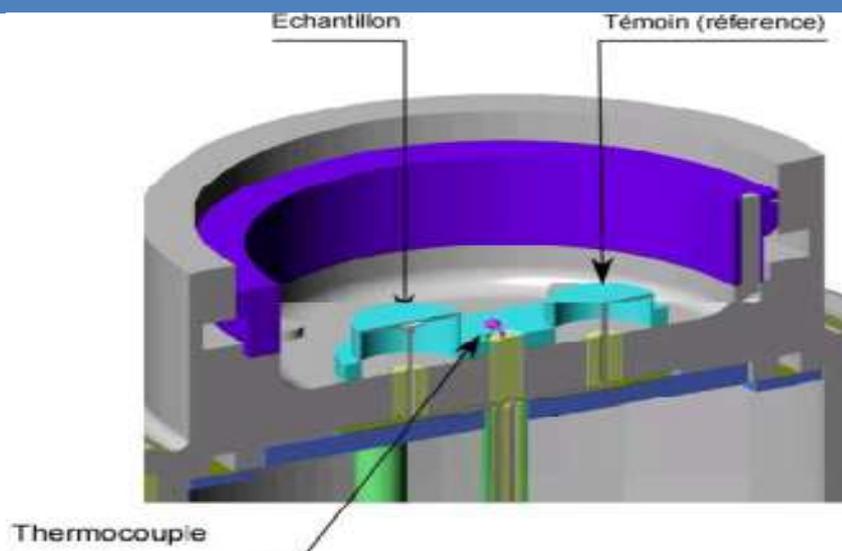


Figure II.10 : Schéma d'une cellule **D**ifférentiel **S**canning **C**alormetry(**DSC**).

L'appareil utilisé pour l'analyse est un (Q100) de (TA) Instrument qui permet une analyse DSC conventionnelle ainsi qu'une (DSC) modulée plus performante pour détecter les faibles transitions. Cet appareil est doté d'un thermocouple qui contrôle la température du four et un système de refroidissement à l'azote permettant un refroidissement rapide et des lignes de base stables.

Le balayage thermique (cycle de chauffage et refroidissement) est réalisé à 10°C par minute entre 30 et 550°C (température limite de l'appareil) sous atmosphère azotée.

II.7.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

II.7.6.1 Définition

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique puissante qui permet l'observation de la morphologie et de la texture des surfaces d'un matériau. Cette analyse est basée sur la détection des rayonnements électroniques (diffusés, rétrogradés, dispersés, réfléchis) émergent d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électron balayant sa surface.

Dans ce travail le **MEB** utilisé est de marque quanta **200**, il est équipé d'un système de microanalyse (EDS) spectroscopie d'énergie dispersive [71]



Figure II.11 : La *microscopie électronique à balayage* (MEB)

II.7.6.2 Principe

La *microscopie électronique à balayage* (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à (5 nm) et une grande profondeur de champ.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "*poire d'interaction*". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

La *figure II.11* illustre l'ensemble des radiations pouvant être le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture). La plupart des matériaux peuvent être étudiés au moyen du microscope électronique à balayage. [71].

Chapitre III

Matériels et

Méthodes

III.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux, et de décrire les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude.

La sciure de bois est de provenance d'une menuiserie traditionnelle, l'adsorbant activé sera appliqué à l'eau de purge de Sonatrach

III.2 Préparation mécanique de la matière première (sciure de bois)

La préparation mécanique nécessite des opérations préliminaires telles que :

- **Lavage** : la sciure de bois a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée.
- **Séchage** : après lavage on introduit la sciure de bois dans une étuve à une température de 105°C pour sécher l'échantillon pendant 24 heures.
- **Broyage** : avec un broyeur à couteaux et un mortier en porcelaine
- **Tamissage** : l'opération de tamisage a été réalisée par une tamiseuse vibrante de marque Resch, équipée d'une série de tamis de différentes dimensions.

On a obtenu deux fractions de granulométries distinctes : ($d < 500\mu m$ et $d > 500\mu m$). Dans notre étude on va s'intéresser à la fraction de $d < 500\mu m$

III.3 Activation chimique de la sciure de bois

- **Pour la fraction ($d < 500\mu m$)**

La capacité de la sciure de bois à fixer les métaux lourds peut être améliorée en lui faisant subir un traitement chimique (*avec une solution d'acide sulfurique à 1%*) afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption [5].

Matériels

- ✓ 01 fiole de 1L jaugée;
- ✓ 01 ballon de 1L;
- ✓ 01 chauffe ballon (100°C);
- ✓ 01 colonne;
- ✓ 01 réfrigérant à reflux

- On pèse exactement (50g) de la la fraction la plus fine ($d < 500\mu\text{m}$) et le transvaser dans un ballon, avec (500ml) de la solution de (H_2SO_4) à (1%).
- Chauffer la solution dans le ballon placé dans le chauffe-ballon à (100°C) pendant quatre heures , sous réfrigération et sous agitation modérée.
- Laisser refroidir la sciure de bois puis filtrer et laver avec l'eau distillée jusqu' à un $\text{pH}=7$, pour éliminer toutes les traces d'acide.
- La sciure de bois activée a été séchée dans une étuve à (105°C) pendant (24) heures.

✚ *L'objectif de notre travail est d'étudier l'adsorption des métaux lourds, tels que le plomb et le chrome hexavalent sur la sciure de bois activée chimiquement.*

D'après les analyses effectuées au niveau de laboratoire de recherche de l'université A-MIRA sur l'eau de purge de sonatrach(Béjaia), ils ont obtenue les concentrations des métaux présentant dans l'eau de purge.

Paramètres	Valeur
pH	5.13-6.78 at 25°C
Densité	1576 kg/cm ³ at 25°C
Conductivité	83.62 mS/cm at 20°C
Turbidité	92.67 FTU
MES	562 mg/L
Dureté totale	12.8 meq/L
Alcalinité	0°F
TAC	1°F
COD	734 mg/L O ₂
Cl ⁻	1015.3 mg/L
NaCl	1673.1 mg/L
Fe ³⁺	0.042 mg/L
Pb ²⁺	4.91 mg/L
Cr ⁶⁺	0.135 mg/L
Ag ⁺	0.0613 mg/L
Ba ²⁺	0.91 mg/L
Li ⁺	0.0185 mg/L
TOC	93.83 mg/L
HAP _{tot}	3243 mg/L

Tableau III.1:Composition chimique de l'eau de purge [72]

III.4 Préparation de la solution de plomb (Pb^{2+}) à 100mg/l

Réactifs :

- ✓ Solution de ($PbCl_2$) à (99%) de pureté ;
- ✓ Eau distillée;
- ✓ Acide nitrique (HNO_3) concentré

Matériels

- ✓ Fiole de 100 ml;
- ✓ Balance analytique ;
- ✓ Pipettes de (02 - 05 - 10) ml.

❖ Mode opératoire

$$M_{Pb} = 207,2 \text{ g/mole} \quad M_{PbCl_2} = 278,10 \text{ g/mole}$$

On calcul d'abord la masse de $PbCl_2$ nécessaire pour préparer une solution de Pb^{2+} à 100mg/l et un volume de 100ml.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \longrightarrow 207,2 \text{ g de Pb} \longrightarrow 278,10 \text{ g de } PbCl_2 \\ 0,01 \text{ mol} \qquad m_{PbCl_2}(\text{g}) \longrightarrow \end{array}$$

($m_{PbCl_2} 13,5 \text{ mg}$). On pèse la masse calculée de ($PbCl_2$) puis on la transvase dans une fiole de 100ml, faire dissoudre la prise d'essai avec un minimum d'eau distillée, en ajoutant à la solution 0,1ml d'acide nitrique HNO_3 , ensuite on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la solution fille : à 10mg/l de Pb^{2+}

On prélève 10ml de la solution mère à (100 mg/l) de (Pb^{2+}) puis celui-ci est introduit dans une fiole de 100ml, et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Préparation des étalons :

La préparation des étalons de concentrations en (Pb^{2+}) ayant une concentration de ($0,01\text{mg/L}$ à 7mg/L), est faite selon les ajouts du tableau qui suit :

C (mg/l)	Le blanc	0,01	0,05	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00	3,00	5,00	7,00
V (ml)	0	0,025	0,125	0,25	0,75	1,25	1,75	2,5	7,5	12,5	17,5
Veau (ml)	25	24,97	24,87	24,75	24,25	23,75	23,25	22,5	17,5	12,5	7,5

Où C : concentration de l'étalon ;

V : volume de la solution fille à 10mg/L ;

Des prélèvements de volume V de la solution fille de (Pb^{2+}) à (10mg/L) ont été effectués avec une pipette graduée, puis introduits dans une série de tubes à essai de 25ml. Les volumes de solution ont été réajustés avec l'eau distillée à (25 ml). Par la suite, les étalons seront analysés par SAA, pour établir la courbe d'étalonnage du plomb, représentant l'absorbances (Abs) en fonction de la concentration de l'étalon (figure III.1).

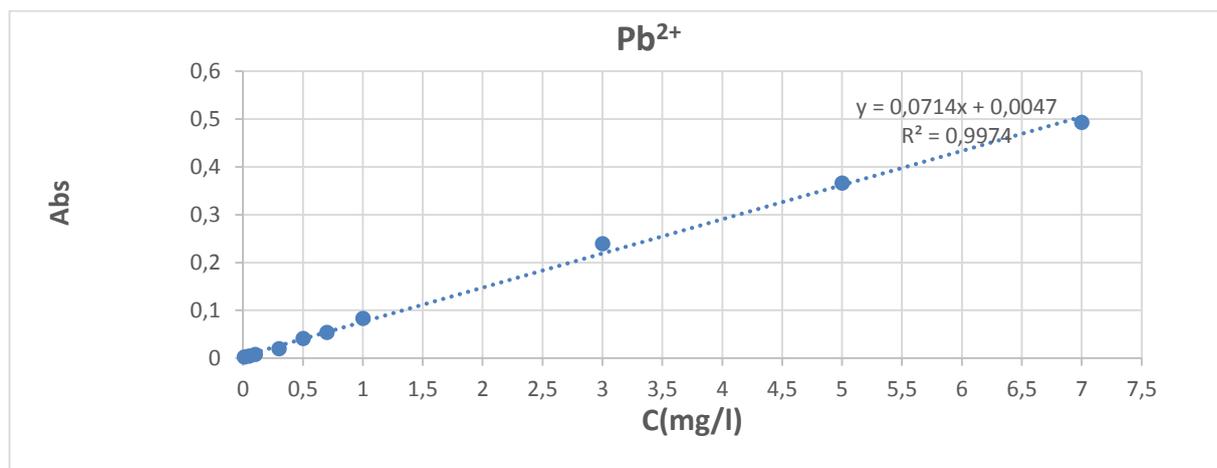


Figure III.1 : courbe d'étalonnage du plomb par SAA.

III.4 Préparation de la solution de chrome

Réactifs

Solution mère : à 100 mg/L

- ✓ $0,0374\text{g}$ de chromate de potassium ; K_2CrO_4
- ✓ 100ml de l'eau distillée.

Solution fille : à 10 mg/L

- ✓ 10ml de la solution mère ;
- ✓ 90ml d'eau distillée.

Solution de diphenylcarbazide :

- ✓ 0,1g de diphenylcarbazide;
- ✓ 120ml d'alcool éthylique;
- ✓ 170ml de la solution d'acide sulfurique.

Préparation des étalons

C (mg/l)	0,001	0,05	0,01	0,1	0,2	0,5	1
V (ml)	0,001	0,005	0,01	0,1	0,2	0,5	1
Diphenylcarbazide (ml)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Eau distillée (ml)	9,999	9,995	9,99	9,9	9,8	9,5	9,0

Avec une pipette on prélève les volumes calculés et on les introduire dans des tubes a essai, puis on complète avec l'eau distillée jusqu'à (**10ml**), et à la fin on joute (**0,6 ml**) de diphenylcarbazide.

Laisser au repos pendant (**10minutes**) pour permettre le développement de la coloration rouge-violette caractéristique du complexe stable formé entre le (**Cr⁶⁺**) et la diphenylcarbazide. Les étalons sont analysés par spectrophotométrie **UV-Visible** à la longueur d'onde (540nm) d'absorption du complexe, par rapport au blanc. Les résultats obtenus sont présentés dans la (**figure III.2**) suivante :

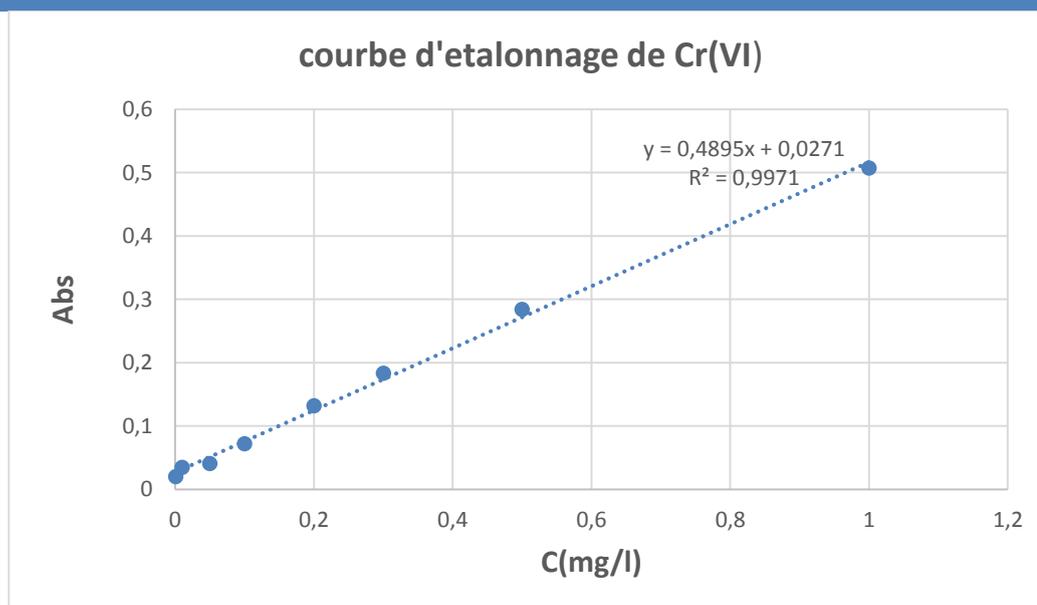


Figure III.2 : courbe d'étalonnage du chrome(VI) par UV-Visible.

III.5 Etude de la cinétique d'adsorption

III.5.1 Le plomb

III.5.1.1 Influence de la concentration

L'expérience est réalisée en mode batch, à la température ambiante et à ($pH=7$) et une même masse d'adsorbant (**10mg de la sciure de bois activée**).

Dans un *Erlenmeyer* de (250ml) on introduit (100 ml) de la solution de $PbCl_2$ à différentes concentration (20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 80mg/l, 100mg/l), auxquelles on ajoute 10mg de la sciure de bois, on met le mélange en contact pendant un temps (1H ; 30mn) d'agitation maintenu fixe.

Pour le contrôle et le suivi de la cinétique, on prélève à chaque instant t (de $t=0mn$ jusqu'à $t= 1H$ ou 30mn) 1ml du mélange et on le filtre à l'aide d'une seringue-micro filtre de $0,20\mu m$, dans une série de tubes à essai de 25 ml ;

On ajoute 3,9 ml d'eau distillée et 0,1 ml de l'acide nitrique pour éviter la précipitation des cations Pb^{2+} . Par la suite les solutions ainsi diluées seront analysées par SAA.

III.5.1.2 Influence du pH

On suit le même protocole que l'influence de la concentration, mais on fait varier le pH (2, 4, 6, 7, 8, 9) et en fixant la masse de l'adsorbant à 10mg et la concentration initiale de Pb^{2+} à 100mg/L. L'expérience est réalisée à la température ambiante et pour un même temps d'agitation (1H). On mesure la valeur de pH avant et à la fin de la cinétique d'adsorption.

III.5.1.3 Influence de la masse de l'adsorbant :

L'expérience est réalisée à la température ambiante et au pH=7 avec la concentration initiale de 100mg/l de Pb. On fait varier la masse de la sciure de bois (10 ; 25 ; 50 ; 100 mg).

III.5.1.4 Influence de la température :

L'expérience est réalisée à un pH=7 et avec 100mg/l de Pb et 10mg de la sciure de bois. On fait varier la température (ambiante ou 22,30, 40, 50, 60°C).

III.5.2 Le chrome

III.5.2.1 Influence de la concentration

L'expérience est réalisée à la température ambiante et à un pH=7 et une même masse d'adsorbant $M_{SBA}=10mg$ de la sciure de bois activée.

Dans un erlenmeyer de 250ml, on introduit 100 ml de la solution mère de Cr^{6+} à différentes concentrations (2mg/l, 4mg/l, 6mg/l, 8mg/l, 10mg/l), auxquelles on ajoute 10mg de la sciure de bois, on met le mélange sous agitation magnétique énergique pendant la durée de contact ($t=30mn$).

Pour le suivi de la cinétique, on prélève à chaque instant t (de $t=0mn$ jusqu'à $t= 30mn$) 1ml du mélange et on le filtre à l'aide d'un filtre micro-seringue de 0,20 μm , dans une série de tubes à essai ;

On dilue 4ml d'eau distillée puis on ajoute 0,6 de la diphenylcarbazide. Par la suite ses tubes seront analysés par spectrophotométrie UV-Visible à 254nm

III.5.2.2 Influence du pH

On suit le même protocole que l'influence de la concentration, mais on fait varier le pH (3 - 4 -5-7- 8- 9), en fixant la masse de l'adsorbant à 10mg et à 2 mg/l de concentration de Cr(VI). L'expérience est réalisée à la température ambiante (22°C).

III.5.2.3 Influence de la température

L'expérience est réalisée à un pH=7 et avec 2mg/l de Cr(VI) et 10mg de la sciure de bois activée. On fait varier la température (ambiante, 30, 40, 50, 60 °C).

III.5.3 Les analyses effectuées sur l'eau de purge

Avant de procéder à l'application de l'adsorption sur la sciure de bois, pour l'élimination du Pb^{2+} et du chrome VI existant initialement dans l'eau de purge, nous avons d'abord débarrassé notre échantillon d'eau des matières en suspension par filtration.

- Nous avons acidifié notre échantillon en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3), pour empêcher la précipitation des minéraux, en particulier celle des cations Pb^{2+} sous forme d'hydroxydes.
- Par la suite, nous avons quantifié le plomb (Pb^{2+}) et le (Cr^{6+}) respectivement par SAA et par colorimétrie au molybdate d'ammonium, pour déterminer les concentrations initiale C_i en Pb^{2+} et en Cr^{6+} dans l'eau de purge.

➤ Essai de l'adsorption de Pb^{2+}

- On prélève 100ml d'eau de purge des réservoirs de pétrole (Sonatrach –Bejaia) et on les introduit dans un erlenmeyer de 250ml en ajustant le pH à 7.
- On introduit 10mg de la sciure de bois dans l'eau de purge, puis le mélange est soumis à une agitation continue pendant 30mn.
- On effectue une série de prélèvements de 1 ml, pour suivre la cinétique à des temps distincts de 0 à 30 minutes avec un pas de 1mn, puis de 5mn après 10 mn de temps de contact.

- Pour mieux quantifier avec précision les cations Pb^{2+} ou Cr^{6+} , on prélève à chaque instant t , 1ml du mélange et on le filtre à l'aide d'un filtre micro-seringue de $0,20\mu M$ dans une série de tubes à essai de 25ml.
- On ajoute 3ml d'eau distillée pour diluer 4 fois nos prélèvements, ensuite ces solutions diluées seront analysées par SAA pour déterminer la concentration de Pb^{2+} en fonction du temps.

➤ **Essai d'adsorption du chrome**

On prélève 10ml de l'eau de purge et on évapore l'eau pour concentrer l'échantillon jusqu'à un volume de 1ml, puis on rajoute 2 ml d'eau distillée.

Pour le suivi de la cinétique (30mn), on prélève (***0,1 ml***) du mélange (sciure de bois+ eau de purge) puis on le dilue avec l'eau distillée jusqu'à 2ml. A la fin, on rajoute 0,6ml de diphenylcarbazine. Les solutions ainsi préparées dans les tubes à essai et seront analysées par ***l'UV-visible***.

Chapitre IV

Résultats et

discussions

Chapitre IV :

Résultats et discussion

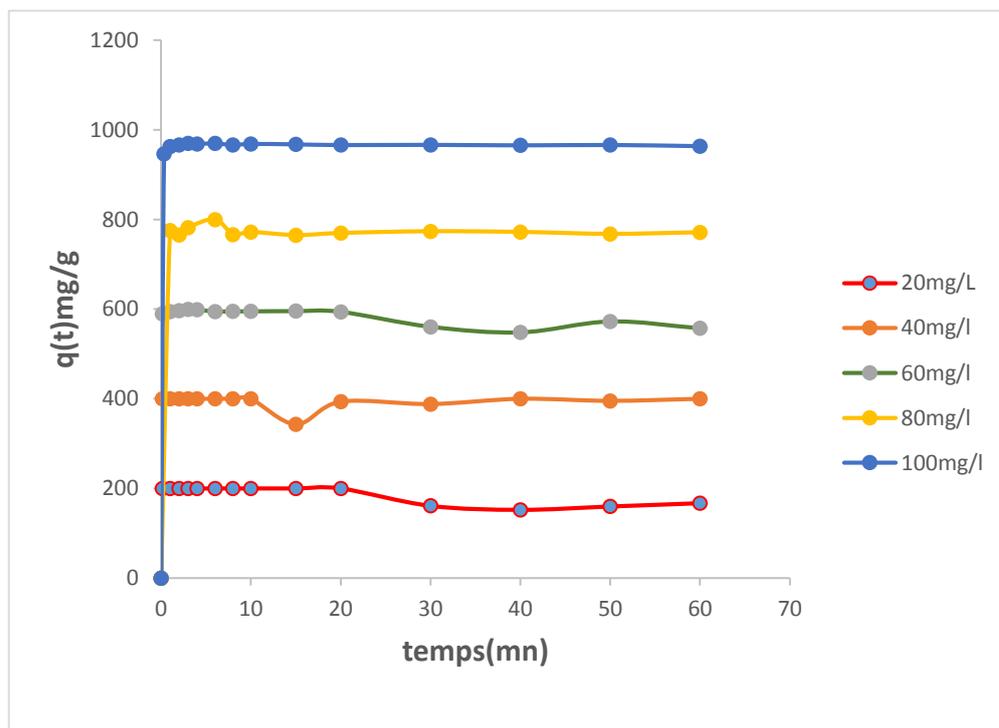
Partie 01

IV.1 Etude de l'adsorption du plomb sur la sciure de bois activée :

IV.1.1 Les paramètres d'influence de l'adsorption de Pb^{2+}

IV.1.1.1 : Influence de la concentration initiale de Pb^{2+} :

L'étude de l'adsorption sur la sciure de bois a pour but de déterminer le temps de contact qui correspond à l'équilibre de l'adsorption. Les courbes de cinétique de l'adsorption de la figure IV.1 représentent la quantité adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps, et pour différentes concentrations initiales de Pb^{2+} , en maintenant fixes les autres paramètres : masse de la sciure de bois activée $M_{sbA} = 10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; T_{amb} . Temps d'agitation =1heure.



$M_{sbA}=10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; $T=T_{\text{amb}}$; $t= 1\text{H}$

Figure IV.1: Quantité de Pb^{2+} adsorbée par gramme de sciure de bois activée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de Pb^{2+} .

Sur la figure IV.2, nous vérifions que la quantité adsorbée à l'équilibre est proportionnelle à la concentration initiale de Pb.

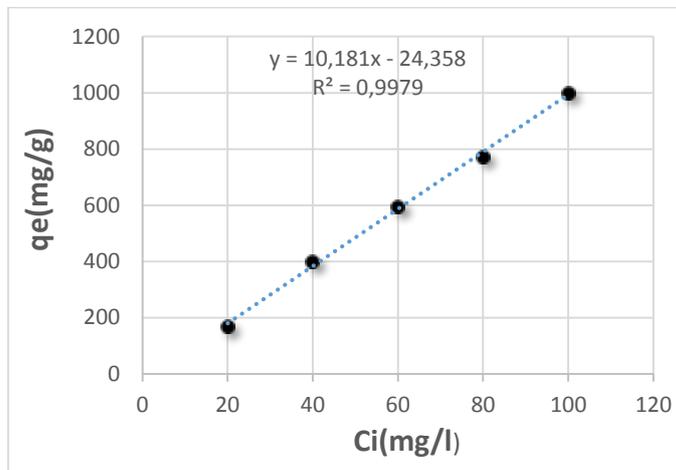


Figure IV.2 : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de sciure de bois activée en fonction de la concentration initiale de Pb²⁺

Discussion :

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de l'adsorption est rapide pendant les premières minutes où l'équilibre est atteint après seulement 10mn de temps de contact.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption de plomb augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de Pb de 20 mg/L à 100mg/Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants, donc ils sont facilement accessibles aux ions métalliques. De plus, le nombre de sites actifs existant dans la sciure de bois activée est très grand, ce qui favorise l'adsorption maximale même à concentration initiale plus élevée.

De plus, le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est très élevé au début de la mise en contact des phases solide-liquide, ce qui favorise le transfert des ions Pb²⁺ de la solution vers l'adsorbant avec une grande vitesse de diffusion.

IV.1.1 .2 Influence du pH :

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination par adsorption des cations métalliques (Pb²⁺) dans la solution aqueuse. Ceci est dû à l'existence d'une influence directe de la charge de la surface de l'adsorbant, chargée en cations H⁺ en raison de son activation par H₂SO₄.

Ces ions sont échangeables avec les cations Pb^{2+} en solution. La figure IV.3-I montre l'influence du pH sur les courbes de cinétique d'adsorption illustrée par la variation de la quantité adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps, et sur la figure IV.3-II nous avons représenté la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de sciure de bois en fonction du pH.

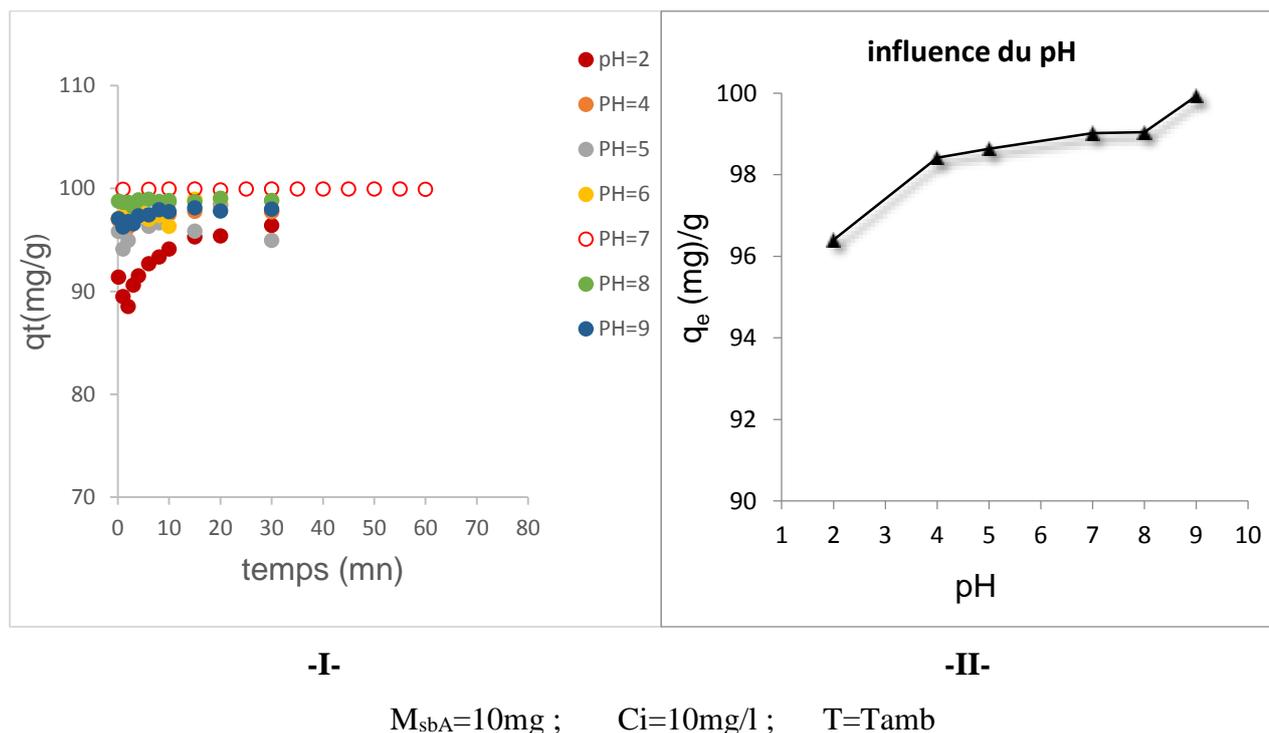


Figure IV-3 : influence de pH sur l'adsorption de Pb par la sciure de bois activée, I) quantité adsorbée en fonction du temps ; II) quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH.

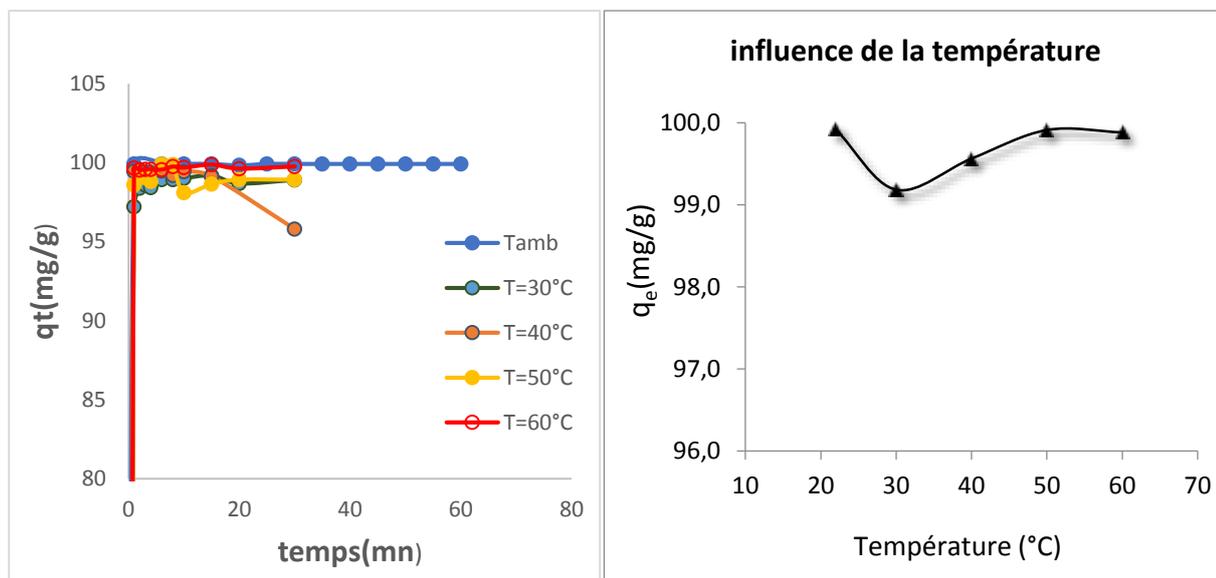
Les résultats obtenus montrent que le pouvoir de l'adsorption des ions de Pb^{2+} augmente avec la valeur du pH. La valeur minimale de la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant a été obtenue au pH=2 très acide (sans rectification du pH correspondant à celui de la sciure de bois activée), et la valeur maximale au pH=9 basique. Cette diminution est peut être due à :

-Au type de mécanisme de l'adsorption qui est une physisorption, et dépend ainsi plus des forces électriques d'attraction ou de répulsions induites à la surface de l'adsorbant.

- à pH acide, la surface se charge positivement par fixation des protons H^+ , en produisant des forces de répulsions qui défavorisent l'adsorption des cations Pb^{2+} .

-Contrairement, au pH basique, les ions OH^- fixés dans la couche superficielle de la sciure de bois attirent les cations de Pb^{2+} en favorisant fortement leur adsorption.

IV.1.1 .3 Influence de la température :



-I-

-II-

$$M_{\text{sbA}}=10\text{mg} ; C_i=10\text{mg/l} ; \text{pH}=7 ; t=1\text{heure}$$

Figure IV-4 :Influence de la température sur l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois activée,

- I) Variation de la quantité adsorbée par gramme en fonction du temps ;
- II) Variation de la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme en fonction de la température.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs des quantités adsorbées de Pb^{2+} en fonction du temps sont légèrement influencées par la température (figure IV.4-I), ce qui est vérifié par la courbe de variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température (figure IV.4-II). Les valeurs décroissent entre la température ambiante (22°C) et 30°C , puis elles augmentent jusqu'à 60°C .

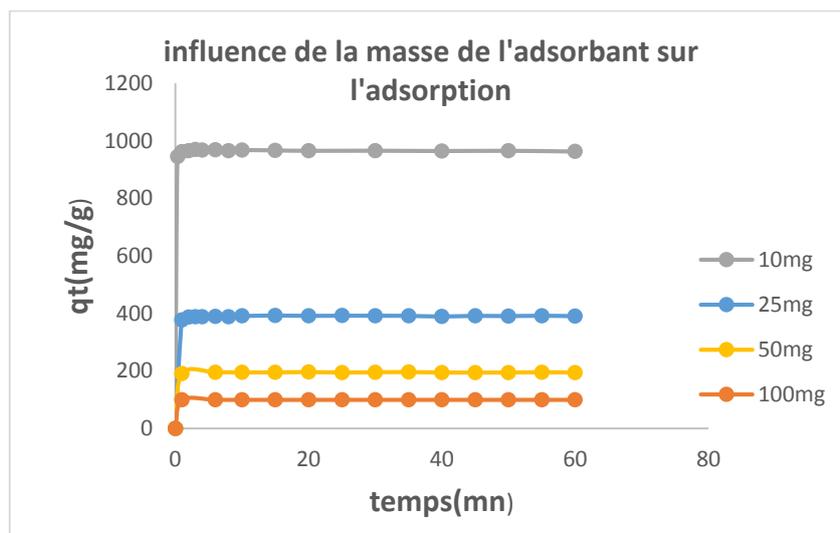
Dans le domaine des températures [$22 - 30^\circ\text{C}$], l'adsorption est exothermique, tandis que dans la gamme des températures [$30 - 60^\circ\text{C}$], l'adsorption devient endothermique.

On conclue que l'adsorption est défavorisée par l'augmentation de la température entre l'ambiante et 30°C , mais elle est au contraire favorisée par un chauffage plus important entre 30 et 60°C .

En résumé, c'est le processus endothermique qui domine plus sur le mécanisme de l'adsorption du Pb^{2+} par la sciure de bois activée.

Ces résultats sont expliqués par le fait que la sciure peut subir des phénomènes de transformations de structure, de cristallinité et morphologique lors d'un chauffage excessif (40 ; 50 ; 60 °C) en créant une porosité plus importante, qui peuvent inverser le processus thermodynamique de l'adsorption, en passant d'un processus exothermique à un processus endothermique.

IV.1.1.4 Influence de la masse de l'adsorbant :



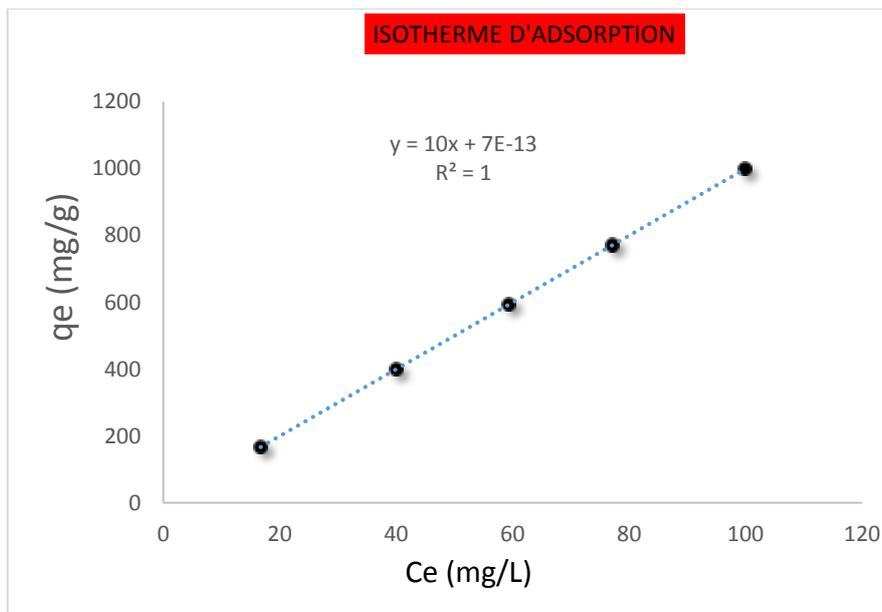
$C_i=10\text{mg/l}$; $\text{pH}=7$; $T=T_{\text{amb}}$; $t=1\text{heure}$

Figure IV-5 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois activée.

La capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant (figure IV-5), qui est expliquée par l'existence des interactions entre les particules d'adsorbant au cours de l'agitation de la solution qui augmente l'agitation dans la solution, en provoquant une déstabilisation de l'équilibre d'adsorption aux masses plus élevées d'adsorbant.

IV.1.2 Etude de l'isotherme d'adsorption :

L'isotherme de l'adsorption est la représentation de la quantité de plomb adsorbée à l'équilibre par gramme, q_e (mg/g), en fonction de la concentration adsorbée à l'équilibre c_e de Pb^{2+} . La figure IV-6 montre d'après la courbe de variation, que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration à l'équilibre, ce qui prouve que l'isotherme est de type C selon la classification de Gilles et de l'IUPAC.



$$M_{SBA} = 10\text{mg} ; \text{pH}=7 ; T=T_{\text{amb.}}$$

FigureIV-6 : l'isotherme de type C de l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois, selon la classification de l'UPAC.

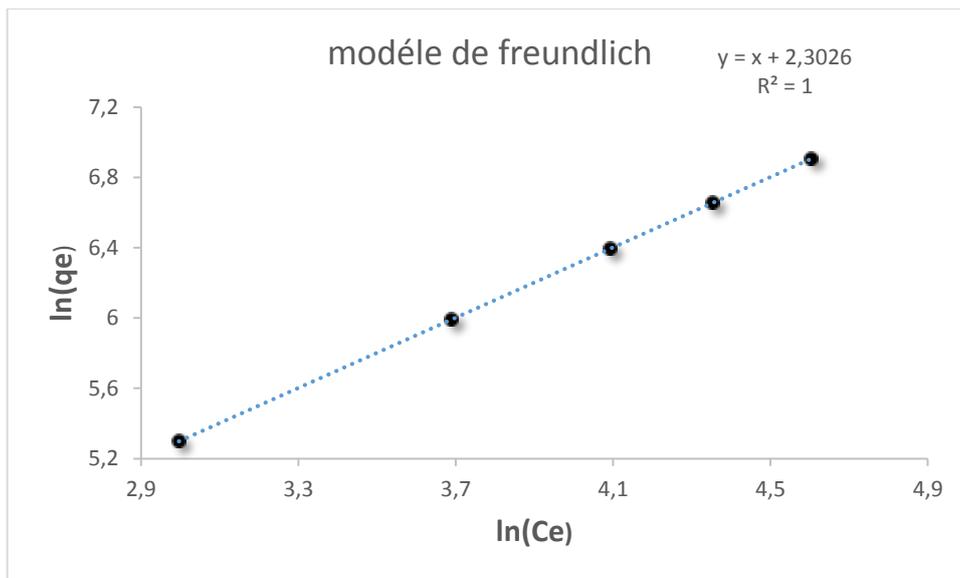
C'est à dire la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration C_e qui montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie aussi que les sites sont créés au cours de ce processus.

IV.1.3 Modélisation des isothermes :

IV.1.3.1 Modèle de Freundlich :

En appliquant l'équation de Freundlich, nous avons abouti à la représentation de la courbe de la figure IV.7, pour des conditions opératoires maintenues fixes et qui sont : $T=T_{\text{amb}}$; $\text{pH}=7$, $M_{SBA}=10\text{mg}$; temps d'agitation =1heure.

La courbe de variation $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est linéaire (figure IV.7), ce qui montre que le modèle de l'isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois activé suit le principe de Freundlich. Ainsi, l'adsorption se fait avec plusieurs couches superposées à la surface de l'adsorbant, et dans lesquelles il n'existe pas d'interactions entre les cations de différentes couches.



$M_{SBA} = 10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; $T=T_{\text{amb}}$; $t= 1\text{heure}$

FigureIV-7 : la modélisation de l’isotherme de l’adsorption de Pb^{2+} selon le modèle de Freundlich

Le tableau IV.1 regroupe les paramètres déterminés par le modèle de l’isotherme de Freundlich appliqué au plomb.

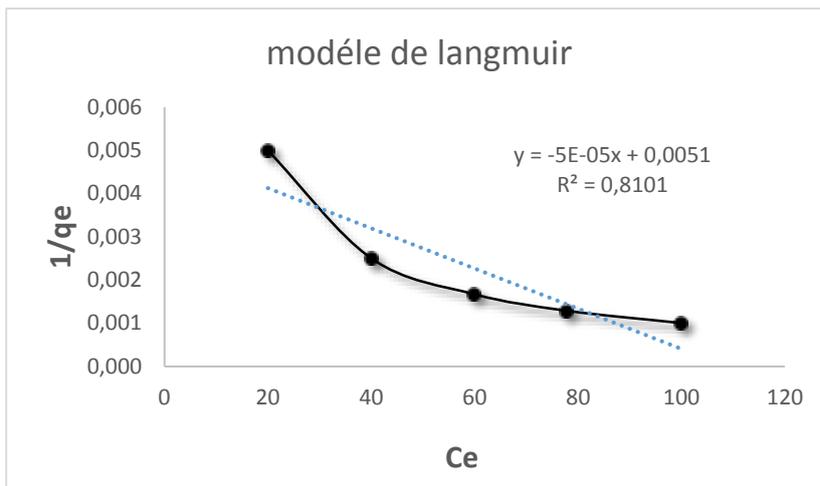
Tableau IV.1 : valeurs des paramètres du modèle de Freundlich pour l’adsorption de Pb^{2+}

1/nf	K_f	R^2
1	10,00	1

$1/nf = 1$, implique que $n_f = 1$, d’où l’isotherme est de type C avec un coefficient de régression linéaire $R^2=1$. La valeur de la constante de Freundlich est $K_f = 10,00$.

IV.1.3 .2 Modèle de Langmuir :

En appliquant le modèle de l’équation de Langmuir, permettant de tracer $1/q_e$ en fonction de C_e , nous remarquons d’après la figure IV.8 que la courbe de variation n’est pas linéaire. Ce qui confirme que l’adsorption de Pb^{2+} ne répond pas au modèle de l’isotherme de Langmuir, ainsi son adsorption ne se fait pas en une seule couche mono moléculaire.



$M_{SBA} = 10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; $T=T_{\text{amb}}$; $t= 1\text{heure}$

Figure IV-8 : modèle de Langmuir pour l’isotherme de l’adsorption de Pb^{2+} Sur la sciure de bois activée.

IV.1.4 Étude de la cinétique de l’adsorption de Pb^{2+} :

1.4.1 Cinétique de pseudo 1^{er} ordre :

Sur la figure IV.9, nous avons représenté les courbes de variation de $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps, pour la cinétique d’adsorption de Pb^{2+} .

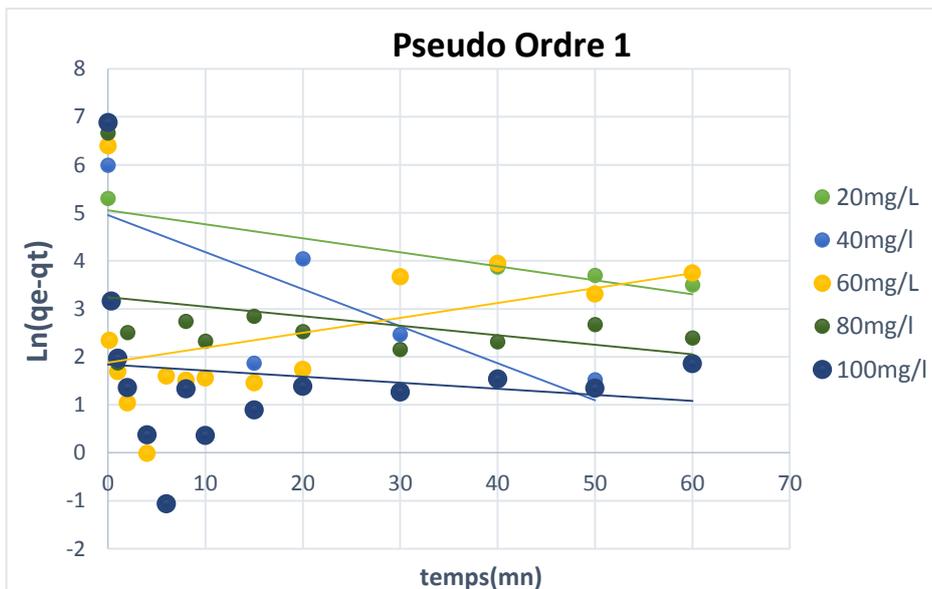


Figure IV-9 : courbes du modèle de la cinétique du pseudo1^{er} ordre pour différentes concentrations de Pb^{2+} .

Dans le tableau IV.2 suivant, nous avons regroupé les différents paramètres qui cernent le modèle.

Tableau IV.2 : paramètres du modèle de cinétique de pseudo 1^{er} ordre pour l'adsorption de Pb²⁺

C _i (mg/l)	R ²	K ₁	q _e calculé	q _e théo	Δq
20	0,2326	0,0067	53,61	200	146,39
40	0,6026	0,0772	141,44	400	258,56
60	0,2733	0,1705	29,13	598,8	569,67
80	0,5033	0,4137	187,26	777,58	590,32
100	0,0569	0,0109	50,149	999,2	949,051

Les courbes de la figure IV-9 ne sont pas linéaires ($R^2 \ll 0,98$) avec des valeurs de Δq_e très élevées (Tableau IV.2), ce qui signifie que le modèle de Lagergren (cinétique de pseudo 1^{er} ordre) n'est pas vérifié. En conclusion, le mécanisme d'adsorption de Pb²⁺ n'obéit pas à la loi de Fick de diffusion.

1.4.2 Cinétique du pseudo second ordre :

Les courbes de variation de t/q_t en fonction de t de la figure IV.10, nous montrent que les profils sont linéaires pour les différentes concentrations initiales de Pb²⁺, sauf pour 20mg/L qui s'écarte un peu de la linéarité.

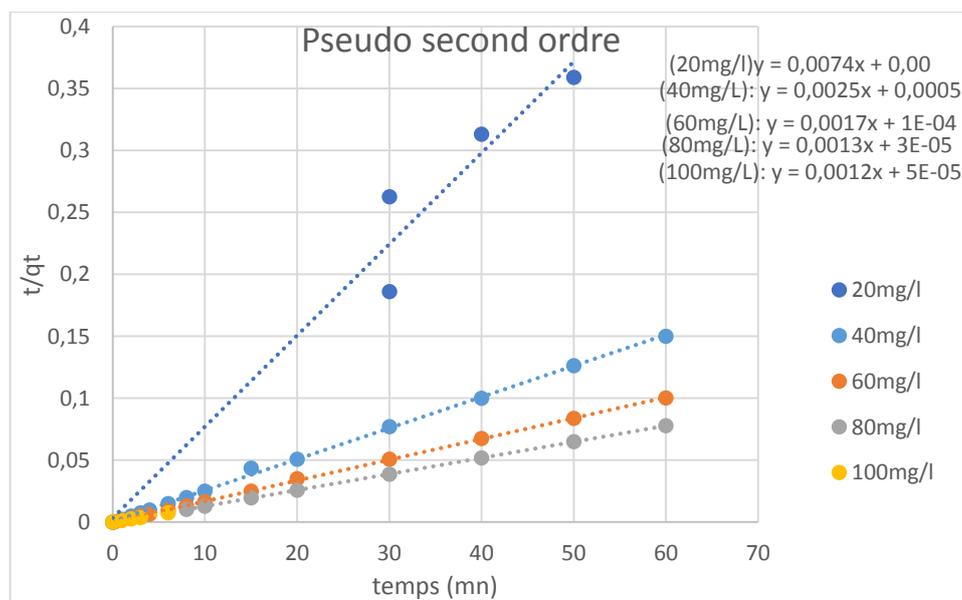


Figure : IV-10 : modèle cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de Pb²⁺ à différentes concentrations

Les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau IV.3, dont les valeurs de R^2 tendent vers 1 pour 40, 60 et 100mg/l, tandis que pour 80mg/l de Pb^{2+} la valeur est maximale et égale à 1. Exception faite pour 20mg/L de Pb^{2+} qui présente un R^2 de seulement 0.9581 (<0.98), pour laquelle le modèle du pseudo second ordre n'est pas vérifié.

Tableau IV.3 paramètres du modèle de cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption de Pb^{2+}

C (mg/l)	R^2	K_1	qe calculé	qe Théo	Δq
20	0,9581	0,0171	135,13	200	64,78
40	0,9989	0,0125	400	400	0
60	0,9998	0,0289	588,23	598,8	10,57
80	1	0,0563	769,23	777,58	8,35
100	0,9997	0,0288	833,33	999,2	165,87

En conclusion, ce modèle est vérifié car les coefficients de régression linéaire sont pour la majorité supérieure à 0,98 (Tab. IV.3), et les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre (q_e) déterminées par l'équation du modèle sont proches aux valeurs expérimentalement déduites des courbes cinétiques.

Ce qui signifie qu'au cours de l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois, des interactions des cations de plomb avec d'autres espèces présentes peuvent être impliquées, soit à la surface de l'adsorbant (groupements fonctionnels de la cellulose ou Pb-Pb), soit avec des molécules de solvant préalablement adsorbées. Ceci est également en corrélation avec le précédent modèle d'isotherme de Freundlich, faisant intervenir plusieurs couches superposées sur la surface de l'adsorbant. Ainsi ces interactions peuvent exister entre les cations de Pb^{2+} dans 2 couches adsorbées distinctes.

1.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire (diffusion interne)

L'application de ce modèle à l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois activée, a abouti à l'ensemble des courbes de la figure IV.11, qui présentent des valeurs de q_t (mg/g) constantes et indépendantes de $t^{1/2}$, sauf pour 20mg/L pour laquelle la loi est linéaire et croissante. Mais celles-ci sont proportionnelles à la concentration initiale de Pb^{2+} .

Ceci montre que le substrat contient des pores de tailles et en nombre importants, ce qui permet une diffusion facilitée des cations Pb^{2+} au sein des pores, et ceci indépendamment du temps et de la concentration initiale de Pb.

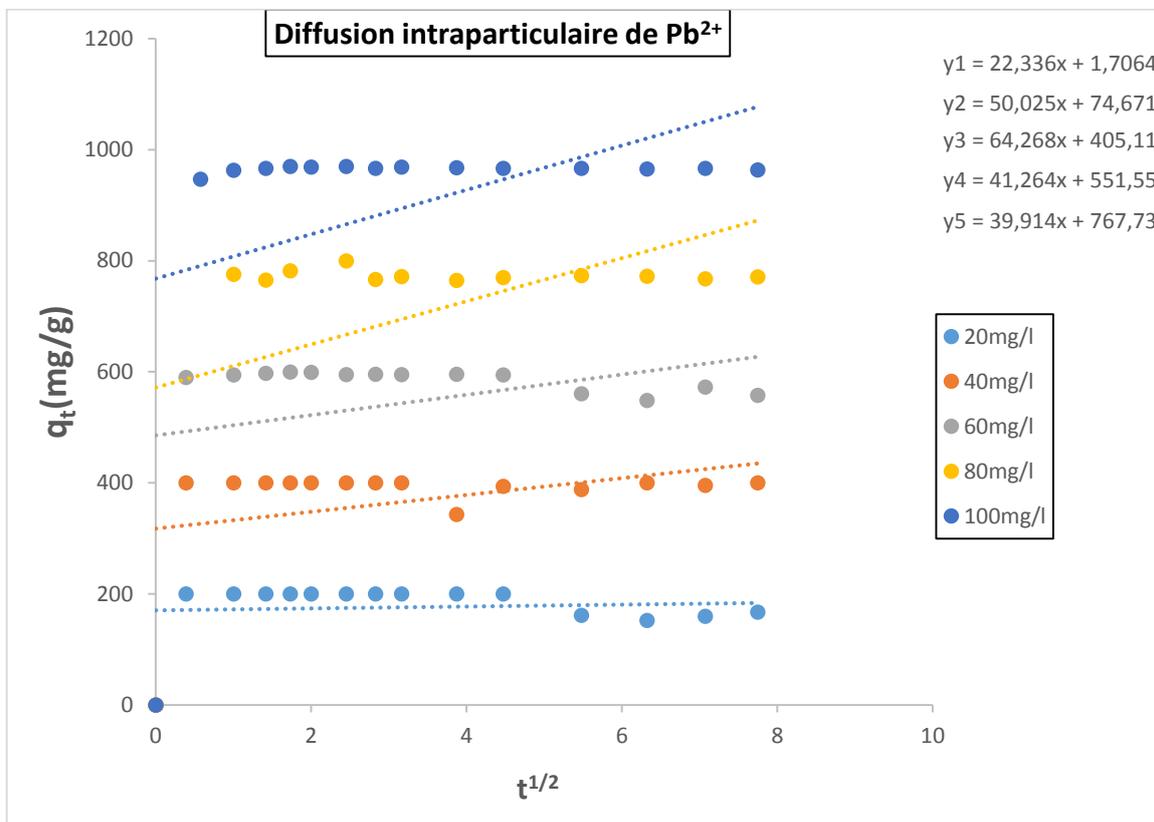


Figure IV-11 : modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour différentes concentrations de Pb^{2+}

-Dans le tableau IV.4, nous avons résumé les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau. IV.4 : diffusion intraparticulaire du Pb^{2+} à différentes concentrations initiales.

C (mg/)	R ²	K ₁
20	0,9924	22,336
40	0,7899	50,025
60	0,2526	64,268
80	0,2171	41,264
100	0,1498	39,264

Nous remarquons aussi que les valeurs des constantes cinétiques sont très élevées (Tab.IV.4) ce qui montre que la diffusion de Pb^{2+} au sein des pores est très rapide, même si le mécanisme s'écarte sensiblement du modèle de diffusion intraparticulaire, et que le nombre et la taille des pores sont favorables pour que cette diffusion reste constante et très importante même pour les concentrations en Pb^{2+} les plus élevées.

1.5 Étude thermodynamique de l'adsorption de Pb^{2+} :

Sur la figure IV.12, nous avons représenté la variation de $\ln K_d$ et fonction de $1/T$ afin de calculer les valeurs de ΔH et de ΔS et de ΔG , de l'adsorption de Pb^{2+} et prévoir si elle sera exothermique, ou endothermique et/ou spontanée. D'après l'allure de la courbe, celle-ci se subdivise dans deux régions, celle correspondant aux températures comprises entre l'ambiante et $30^\circ C$, et le domaine de températures comprises entre 30 et $60^\circ C$. Pour la première partie, la courbe $\ln K_d$ est décroissante qui montre que pour les températures inférieures ou égales à $30^\circ C$ le processus est exothermique. Par contre, pour les températures supérieures à $30^\circ C$, le processus est endothermique.

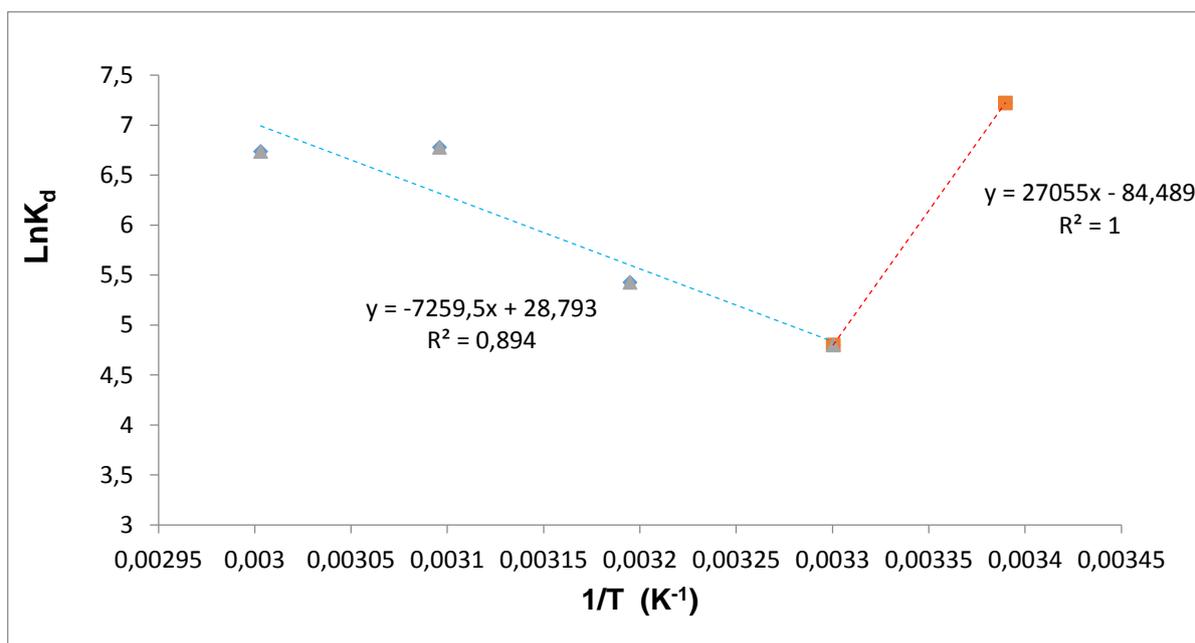


Figure IV-12 : Evaluation des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Pb^{2+}

La valeur de l'enthalpie ΔH a été calculée à partir de la pente de la droite pour les deux phases, tel que :

- De $22^\circ C$ à $30^\circ C$: $-\Delta H/R = 27055$, d'où : $\Delta H = -27055 \cdot 8,31 = -224,83 \text{ KJ.mol}^{-1}$

- De 30°C à 60°C : $-\Delta H/R = -7259$, d'où : $\Delta H = +7259 \cdot 8,31 = +60,32 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Les valeurs de ΔS sont tirées de l'ordonnée à l'origine pour les deux droites comme suit :

- De 22°C à 30°C : $-\Delta S/R = -84,48$, d'où : $\Delta S = -84,48 \cdot 8,31 = -0,702 \text{ KJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- De 30°C à 60°C : $-\Delta S/R = 28,79$, d'où : $\Delta S = +28,79 \cdot 8,31 = +0,239 \text{ KJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

➤ **Remarque :**

-La valeur négative de ΔH dans la première phase suggère que le phénomène d'adsorption est exothermique, donc il y a un dégagement de chaleur, et l'adsorption est de type physisorption.

-La variation de l'entropie est nettement plus faible que la variation d'enthalpie, ce qui signifie que l'adsorption échange plus de chaleur sans induire une forte agitation dans le système.

-l'inversion du sens exothermique-endothémique, est expliqué par le fait que lorsque la température de chauffe augmente et dépasse 30°C, nous assistons aux changements de phase, de la cristallinité et de la porosité de la sciure de bois qui augmente avec la température. Ces aspects sont attribués à la nature chimique de la sciure de bois composée essentiellement de cellulose.

Les valeurs de ΔG seront calculées à partir des précédentes valeurs de ΔH et de ΔS . Les résultats trouvés sont portés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : l'énergie libre ΔG de l'adsorption de Pb^{2+}

T(K)	295	303	313	323	333
ΔH (KJ/mol)	-224,83	-224,83	60,32	60,32	60,32
ΔS (KJ/K.mol)	-0,702	-0,702	+0,239	+0,239	+0,239
ΔG (KJ/mol)	-17,74	-12,124	-14,487	-16,877	-19,267

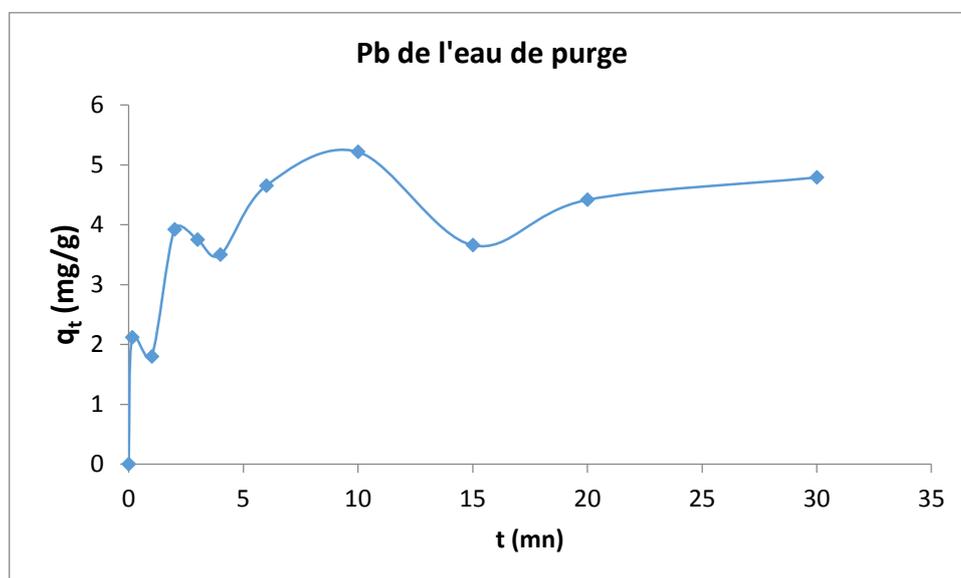
-A Partir du tableau IV.5 nous remarquons que dans la première phase (22-30°C), l'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs de ΔG , donc l'évolution du système est moins spontanée. D'où, l'augmentation de la température est défavorable pour l'adsorption du plomb sur la sciure de bois.

-Dans la deuxième phase (30-60°C), les valeurs algébriques augmentent négativement et le système est plus spontané et favorable à l'adsorption de Pb^{2+} , lorsque la température augmente à 60°C.

1.6 Application des paramètres optimisés à l'adsorption du Plomb dans l'eau de purge de Sonatrach (Bejaïa)

1.6.1 Essai d'élimination de Pb^{2+} par adsorption dans l'eau de purge :

La figure IV.13 représente la courbe cinétique de l'adsorption de Pb^{2+} sur la sciure de bois dans les conditions optimales, exprimée par la variation de la concentration adsorbée de Pb^{2+} en fonction du temps, initialement contenu dans l'eau de purge. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :



$T = T_{amb}$, $M_{SBA} = 10\text{mg}$, $C_i (Pb) = 0,7449\text{mg/l}$ (déterminée par SAA) ; $pH = 7$; $t = 30\text{mn}$

Figure IV-13 : suivi de la cinétique d'adsorption par SAA de Pb^{2+} de l'eau de purge.

D'après la figure IV.13, l'allure de la courbe $q_t = f(t)$, montre une croissance avec quelques fluctuations, dues à la présence d'autres substances et métaux dans l'eau de purge, qui peuvent entrer en compétition avec l'adsorption des cations Pb^{2+} .

1-6-2 Modélisation de la cinétique de l'adsorption de Pb de l'eau de purge :

A partir des précédentes valeurs, nous avons tenté de modéliser la cinétique de l'adsorption de Pb^{2+} dans l'eau de purge.

D'après l'allure de la courbe de t/q_t en fonction de t de la figure IV.14, qui montre que celle-ci tend vers une droite avec un coefficient de régression $R^2 = 0,979$ assez élevé, confirme que le modèle de la cinétique est de type pseudo 2^{ème} ordre. Ce résultat est en corrélation avec le précédent modèle obtenu pour le Pb seul.

Cet écart à l'idéalité est dû à l'existence d'autres solutés (hydrocarbures, métaux, etc.) dans l'eau de purge qui risquent d'entrer en compétition avec le plomb et produire ainsi des fluctuations dans les résultats.

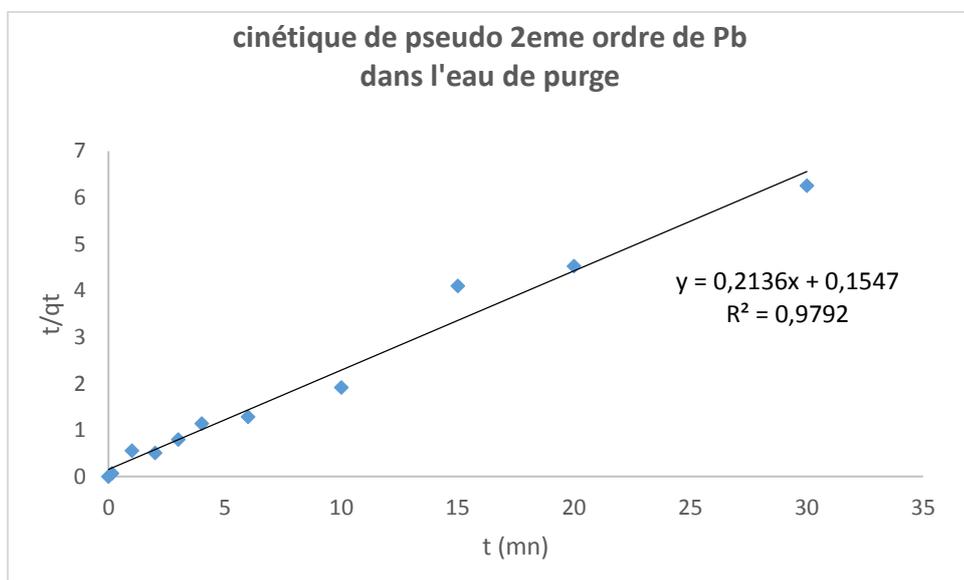
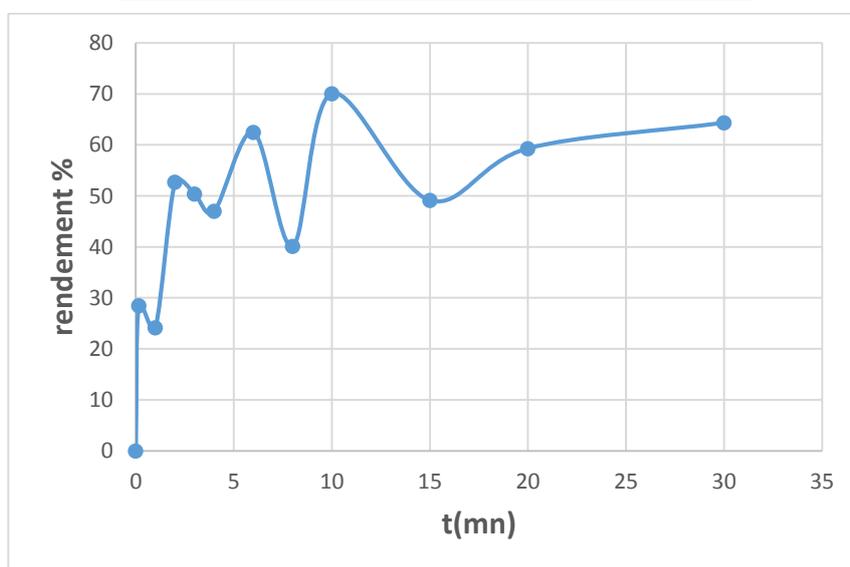


Figure IV. 14 : Modèle pseudo 2^{ème} ordre de la cinétique de l'adsorption de Pb^{2+} dans l'eau de purge.

Dans le tableau suivant(IV.6) nous avons regroupé les résultats obtenus dans cette étude :

Tableau IV.6 Essai d'adsorption de Pb dans l'eau de purge

Temps (mn)	qt (mg/g)	Rendement
0	0	0
0,15	2,121	28,473
1	1,9786	24,14
2	3,9234	52,67
3	3,7514	50,36
4	3,50	46,98
6	4,653	62,46
8	2,9874	40,10
10	5,2178	70,04
15	4,417	59,29
20	5,2178	64,32
30	4,7914	64,32



FigureIV.15 : Rendement de l'élimination du Pb dans l'eau de purge

D'après la *figure IV.5* on remarque que après 10mn de temps de contact, le rendement maximale atteint une valeurs de 70%

IV.2 Etude de l'adsorption du chrome sur la sciure de bois activée :

IV.2.1 Les paramètres d'influence de l'adsorption de Cr^{6+}

IV.2.1.1 : Influence de la concentration initiale de Cr^{6+} :

Les courbes de cinétique de l'adsorption de la figure IV.16 représentent la quantité adsorbée de Cr^{6+} en fonction du temps, et pour différentes concentrations initiales de chrome, en maintenant fixes les autres paramètres : masse de la sciure de bois activée $M_{\text{sbA}} = 10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; T_{amb} . Temps d'agitation = 1 heure.

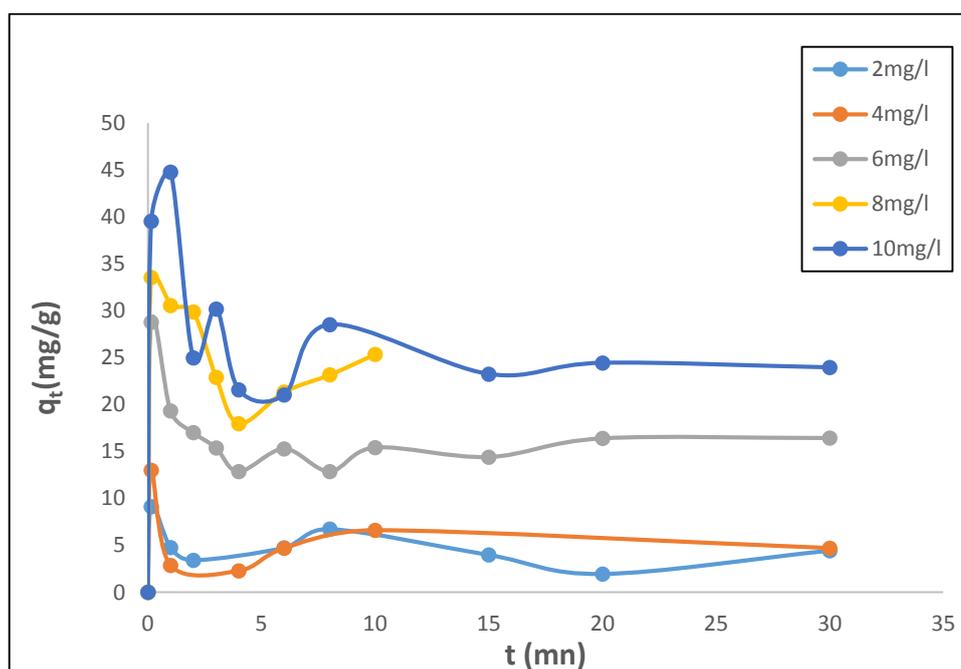


Figure IV.16 : $M_{\text{sbA}}=10\text{mg}$; $\text{pH}=7$; $T=T_{\text{amb}}$; $t=1\text{H}$

Figure IV.16: Quantité de Cr^{6+} adsorbée par gramme de sciure de bois activée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

Nous remarquons que la valeur de la quantité adsorbée q_t augmente relativement avec la concentration initiale, ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . Nous observons également des fluctuations des valeurs dues au relargage et à la désorption du chrome. Ceci est dû aussi à la structure chimique de l'ion chromate CrO_4^{2-} renfermant 4 oxygènes dont 2 sont chargés négativement, qui entourent l'atome de chrome, génèrent des forces de répulsions avec les oxygènes de la chaîne cellulosique orientés vers la surface de l'adsorbant.

IV.2.1 .2 Influence du pH :

La figure IV.17 montre l'influence du pH sur la cinétique de l'adsorption sur la sciure de bois activée.

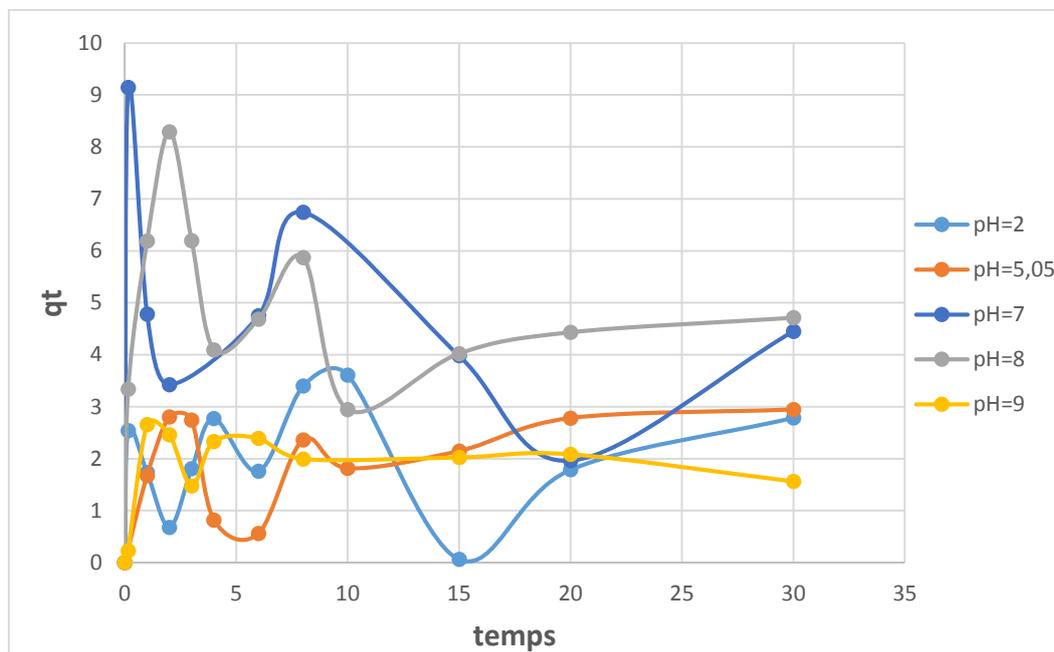


Figure IV.17 : Influence du pH sur la cinétique de l'adsorption du Cr(VI)

D'après les courbes cinétiques de la figure IV.17, nous concluons que les valeurs maximales des quantités adsorbées ont été réalisées au pH=7 et 8, tandis que les valeurs minimales ont été obtenues à pH= 2 ; 5 et 9. Ce qui montre que la surface de la sciure de bois activée adsorbe mieux les ions Chromates dans un milieu neutre ou légèrement basique, parce que les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont moins chargés et occupés par des ions H^+ ou par des ions OH^- . Lorsque la concentration de ces ions augmente en solution, ils rentrent en compétition avec l'adsorption des ions de Chromates, qui ont un rayon ionique et de solvation plus élevés ce qui fait qu'ils diffusent moins vite soit vers la surface soit au sein de l'adsorbant, et la majorité des sites seront occupés par les ions H^+ (pH acide) ou par les ions OH^- (pH>8) qui ont un rayon ionique plus faibles et diffusent plus rapidement en s'adsorbant plus facilement sur la sciure de bois activée.

IV.2-1 -3 Influence de température

Ce paramètre a une action sur les équilibres d'adsorption des ions Cr^{6+} , entre la concentration adsorbée et celle restant en solution.

Les courbes de cinétique d'adsorption du chrome à différentes températures représentées par la figure IV.18, montrent que les quantités adsorbées dépendent sensiblement de la température. La valeur maximale obtenue est enregistrée à $T=50^{\circ}\text{C}$. Les valeurs de q_e à 60°C ou à 30°C sont proches et inférieures à celle obtenue à 50°C , mais celles-ci sont supérieures à la quantité adsorbée à 40°C , qui constitue la valeur minimale du chrome adsorbé.

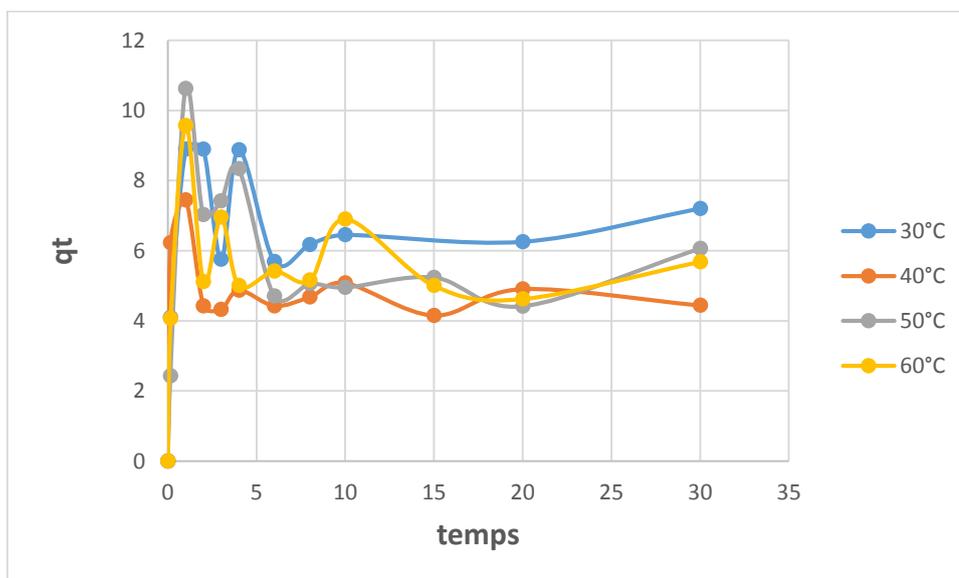


Figure IV.18 : influence de la température sur l'adsorption du Cr^{6+}

IV.2.2 Etude de l'isotherme d'adsorption :

La quantité de chrome hexavalent adsorbée à l'équilibre par gramme, q_e (mg)/g, en fonction de la concentration adsorbée à l'équilibre C_e de Pb^{2+} , est représentée par la figure IV-19.

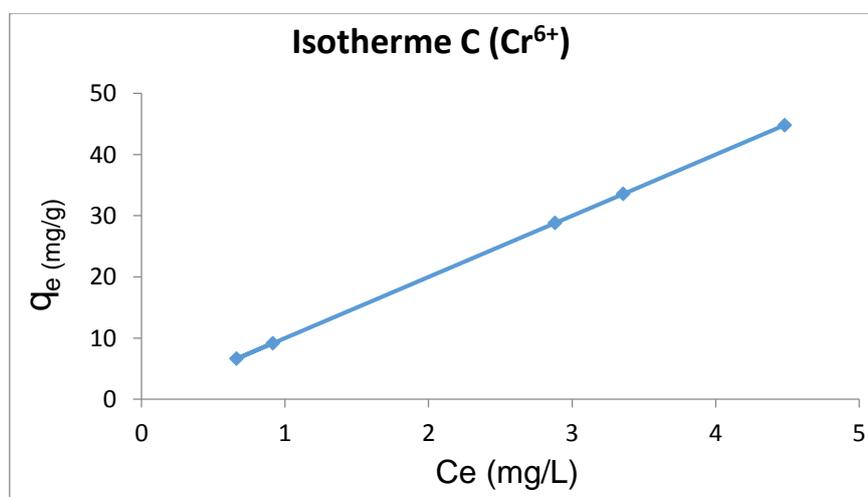


Figure IV.19 : Isotherme de type C de l'adsorption du chrome sur la sciure de bois activée.

Celle-ci montre que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration à l'équilibre, ce qui prouve que l'isotherme est de type C selon la classification de Gilles et de l'IUPAC.

IV.2.3 Modélisation des isothermes :

IV.2.3 .1 Modèle de Langmuir :

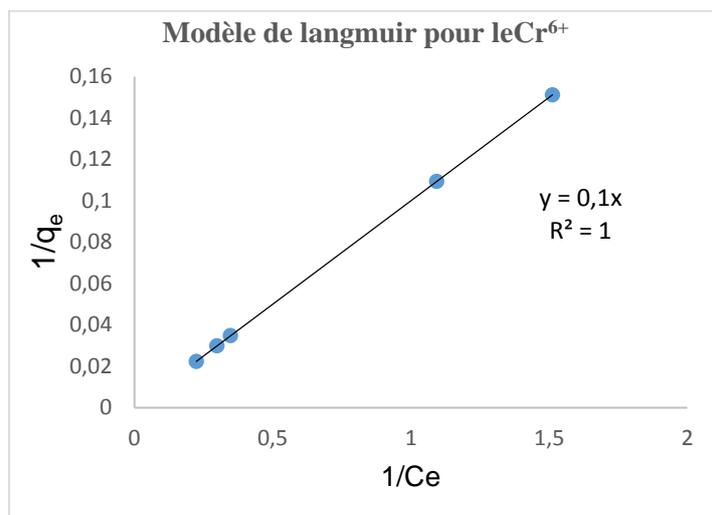


Figure IV.20 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du chrome

Nous vérifions par le calcul, que la valeur $1/q_m$ doit être nulle selon l'équation du modèle : $y=0,1x$; ce qui est en contradiction avec la valeur de la pente égale à 0,1.

On conclue donc, malgré la linéarité de la courbe ($R^2 = 1$) le modèle de Langmuir n'est pas vérifié.

IV.2.3 .2 Modèle de Freundlich :

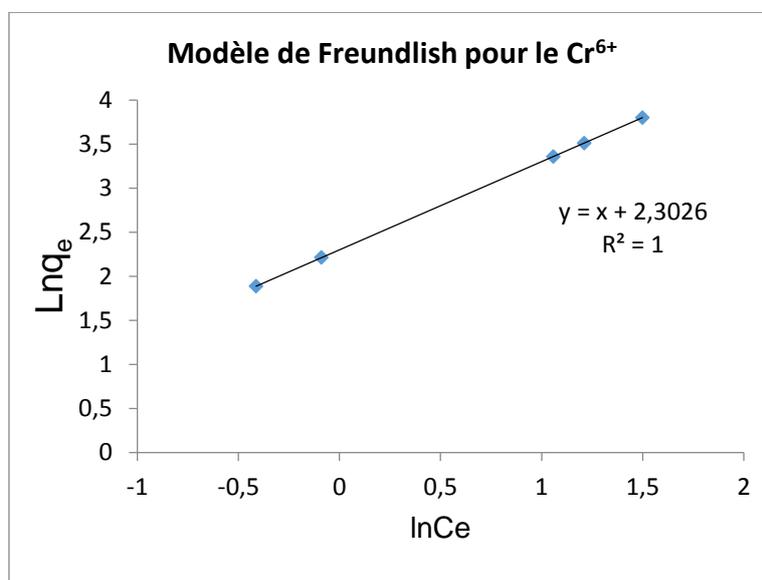


Figure IV.21 : Modèle de Freundlich de l'adsorption du Cr⁶⁺

D'après la courbe obtenue, la valeur de $1/n_f = 1$, l'adsorption du chrome est considérée comme moyenne.

Tableau IV.7 : paramètres du modèle de Freundlich de l'adsorption du chrome

$1/n_f$	K_f	R^2
1	9,994	1

L'adsorption du chrome sur la sciure de bois activée se fait selon le modèle de Freundlich validé au maximum ($R^2=1$), qui signifie l'adsorption des ions chromates se fait en plusieurs couches superposées à la surface de l'adsorbant.

IV.I2.4 Étude de la cinétique de l'adsorption de Cr⁶⁺ :

IV.2.4.2 Cinétique du pseudo second ordre :

La figure IV.22 représente les courbes modélisées de la cinétique de l'adsorption du chrome pour différentes concentrations.

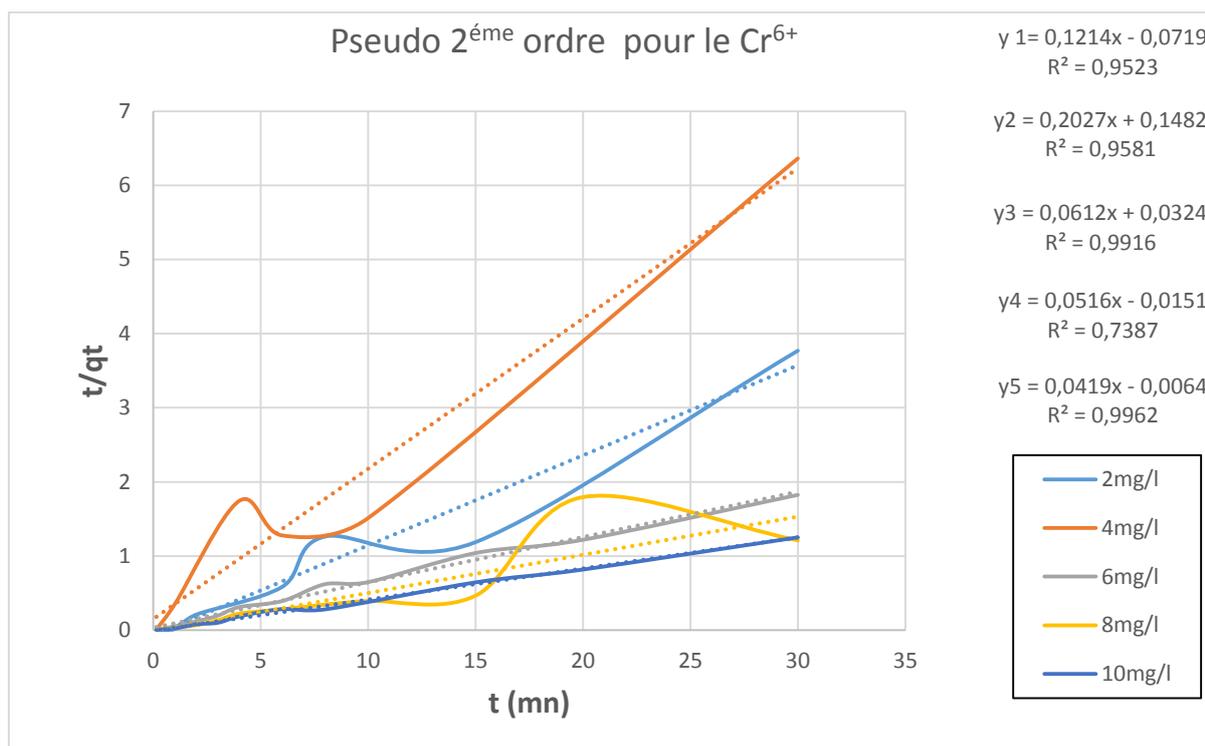


Figure IV.22 : Modèle du pseudo second ordre de l'adsorption du chrome pour différentes concentrations.

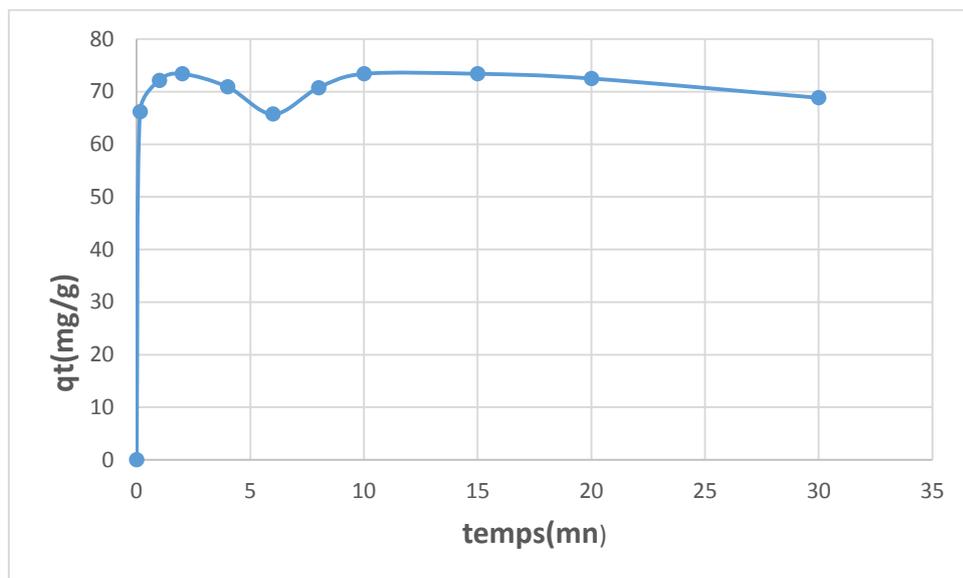
Sur le tableau IV.8 nous avons regroupés les paramètres du modèle.

Tableau IV.8 : paramètres du modèle de cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption du Chrome(VI)

C (mg/l)	R ²	K ₁
2	0,9523	-0,205
4	0,9581	0,277
6	0,9916	0,1156
8	0,7387	-0,082
10	0,9962	-0,274

Le modèle de pseudo seconde ordre n'est pas vérifié que pour les concentrations 4 et 6mg/l de CrO₄²⁻.

IV.2.6 Essai d'élimination de Cr^{6+} par adsorption dans l'eau de purge Sonatrach (Bejaïa)



$T = T_{\text{amb}}$, $M_{\text{SBA}} = 10\text{mg}$, $C_i(\text{Cr}) = 0,3670\text{mg/l}$ (déterminée par UV-Visible) ; $\text{pH} = 2$; $t = 30\text{mn}$

Figure IV-23 : suivi de la cinétique d'adsorption par UV-Visible de Cr de l'eau de purge.

D'après la figure IV.2, l'allure de la courbe $q_t = f(t)$, montre une croissance avec une petite fluctuation,

IV.2.6.1 Etude cinétique :

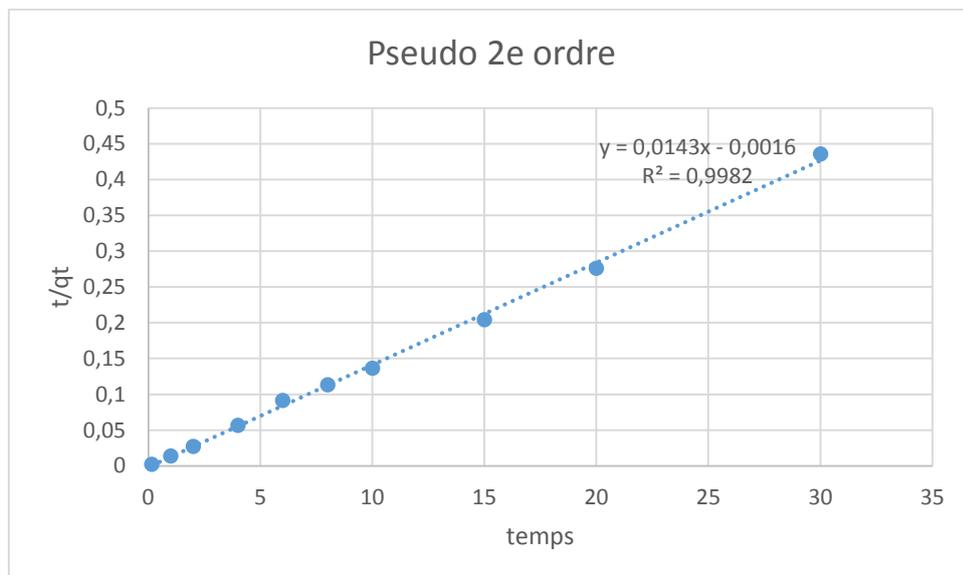


Figure IV. 24: Modèle pseudo 2^{ème} ordre de la cinétique de l'adsorption de Cr^{6+} dans l'eau de purge.

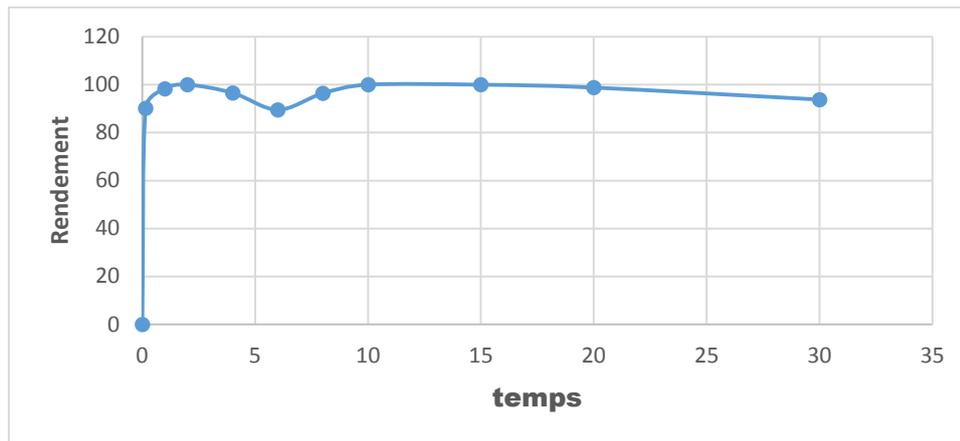


Figure IV.25 : Rendement de l'élimination du Cr dans l'eau de purge

on remarque que après environ 2 mn de temps de contacte, le rendement maximale atteint une valeurs de 100%.

Partie2 : Caractérisation

IV.3.1 Analyse infrarouge

Les spectres IR obtenus par analyse infrarouge (IRTF) des échantillons de sciure de bois non traitée, traitée, en comparaison avec les spectres IR des résidus après adsorption de Pb^{2+} à pH=2 et à 60°C, sont illustrés dans la figure IV.26.

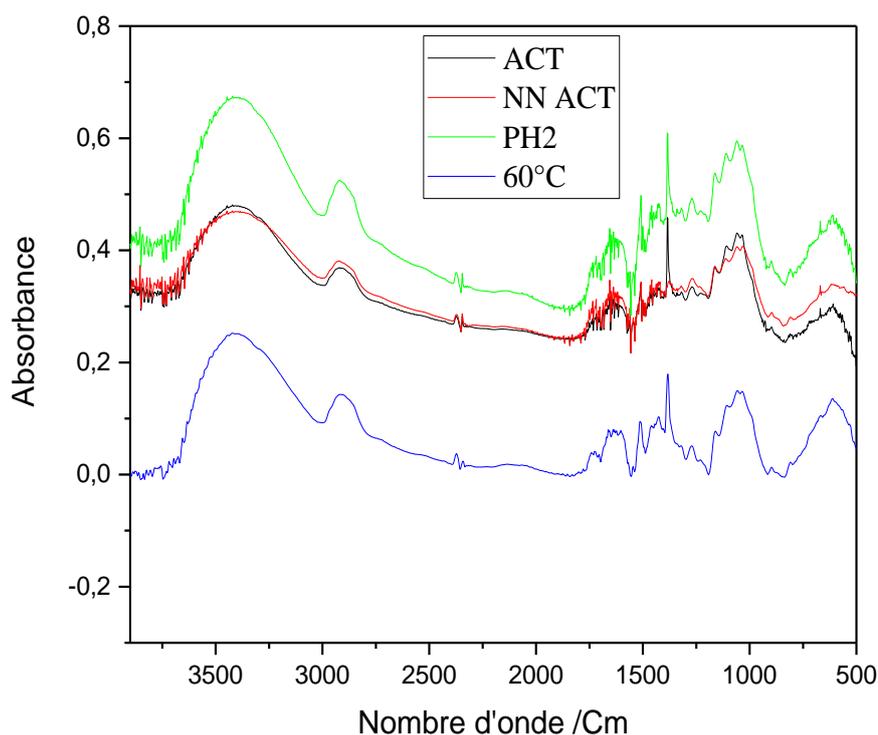


Figure IV.26 : Spectres infrarouges de la sciure de bois non activée et activée, en comparaison avec les spectres des résidus d'adsorption de Pb^{2+} à pH=2 et avec chauffage à 60°C.

A première vue, les spectres IR des sciures non activée et activée ont la même allure mais avec une légère augmentation de l'intensité de la bande à environ 1000 cm^{-1} dans la sciure activée. Cette bande est attribuée à la vibration de valence de C-O de la fonction éther du cycle glycoside appartenant à la cellulose. Cette augmentation est due à la protonation du doublet libre de l'oxygène lors de l'activation acide. A pH=2, l'intensité de cette bande augmente encore plus, en raison de la protonation plus importante des groupements éthers. Par contre, pour les spectres des résidus de l'adsorption de Pb^{2+} après chauffage à 60°C, l'intensité de cette bande est presque la même, alors que les intensités des bandes à environ 1500 et 1400 cm^{-1} sont plus distinctes et d'intensités plus élevées.

Celles-ci correspondent aux élongations des liaisons C-O des fonctions alcools tertiaires sur les cycles osides et aux déformations des CH₂ des alcools primaires de la cellulose. Ce qui suggère que ces deux groupements sont impliqués dans des liaisons de types Van der Waals avec les cations Pb²⁺ adsorbés.

Tous les spectres infrarouges révèlent la présence d'une large bande vers 3400 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H de la cellulose. La bande qui apparaît entre 2900-2800 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison CH₂ de la cellulose.

IV.3.2 DRX

La *figure IV.27*, présente les Diffractogrammes X de la sciure de bois non activée et activée, ainsi que les Diffractogrammes X des résidus sec après adsorption de Pb²⁺ avec une concentration initiale de 20 et de 100 mg/L, à pH=7, à température ambiante et pour un temps de contact de 1 heure, respectivement sur 50 et sur 100mg de sciure de bois activée.

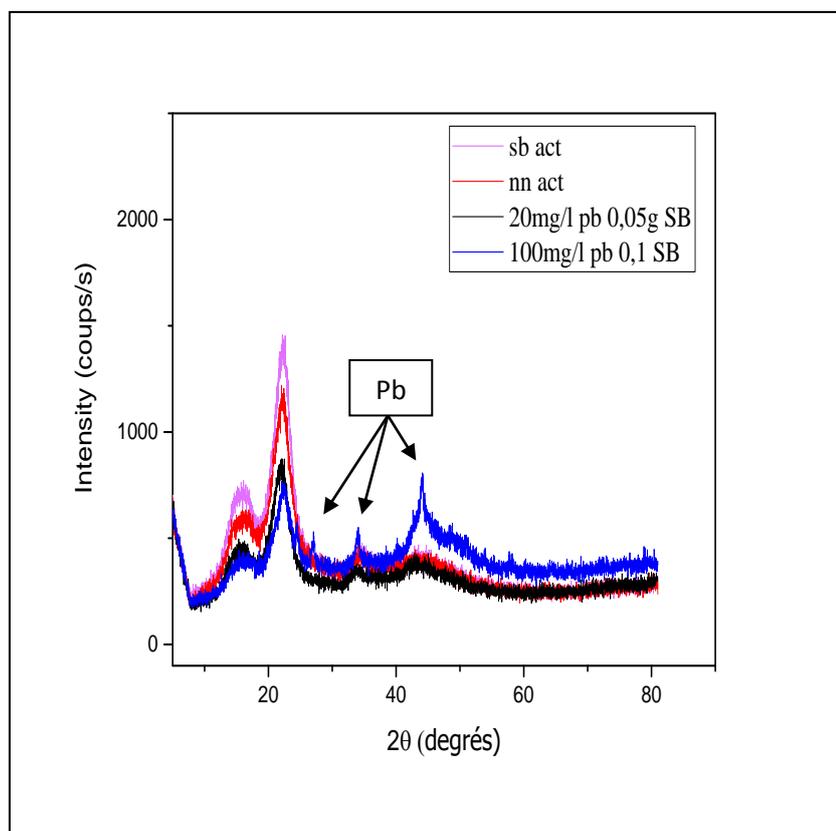


Figure VI.27 : Diffractogramme X de la sciure de bois non activée et activée, en comparaison avec les Diffractogrammes X des résidus après adsorption de Pb²⁺.

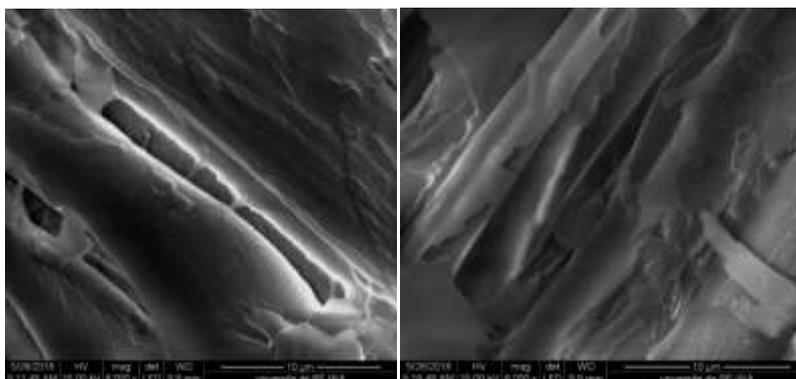
Les intensités des raies de diffraction X à environ $2\theta = 19^\circ$ et 22° , caractéristiques de la cellulose, augmentent sensiblement après activation. Ceci montre que la cellulose contenue dans la sciure de bois devient mieux cristallisée après activation acide.

Ces résultats révèlent une augmentation de l'indice de cristallinité suite au traitement chimique appliqué à la sciure de bois, qui se traduit par une amélioration de l'ordre des cristallites. Le degré de cristallinité de la cellulose est plus élevé dans la sciure de bois traitée que pour la sciure brute et les résidus après adsorption des cations Pb^{2+} , qui provoque l'écartement des fibres de cellulose et la diminution de l'ordre dans le réseau devenant plus flexible.

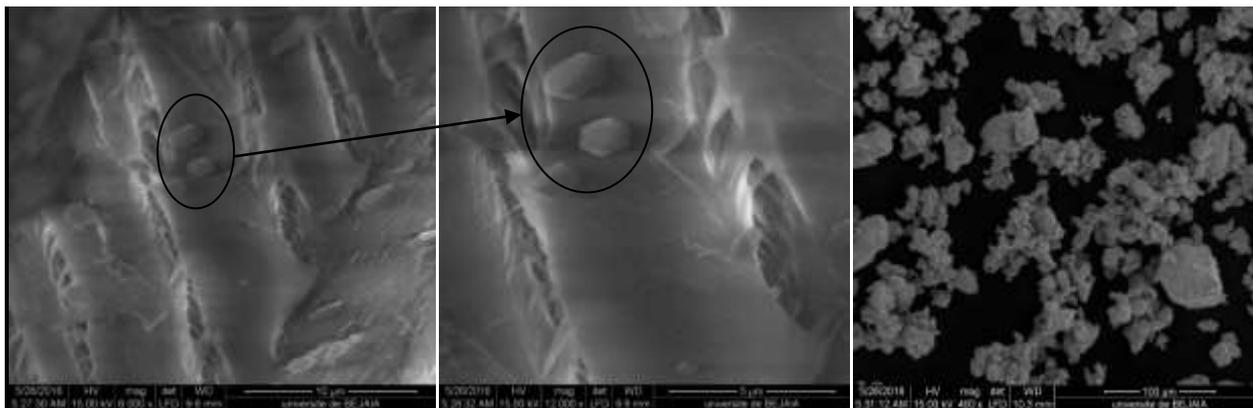
Nous remarquons aussi l'apparition de 3 nouvelles bandes plus fines à environ $2\theta = 28^\circ$; 36° et 45° spécifiques au Pb^{2+} adsorbé de meilleure cristallinité que l'adsorbant.

IV.3.3 Observations MEB

Les micrographies par MEB des échantillons de sciure de bois non activée, activée, du résidu après adsorption de Pb^{2+} (100mg/L) et de $PbCl_2$ seul, sont représentées par les images de la figure IV.....



-1- Sciure de bois-- Sciure de bois non activée/activée



-3- Résidu (Pb^{2+}) à $10\mu m$ -4- Résidu (Pb^{2+}) à $5\mu m$ -5- $PbCl_2$ seul

Figure IV.28 : Comparaison des images par MEB de, 1) la sciure de bois non activée ; 2) sciure de bois activée ; 3) résidu après adsorption de $100mg/L$ de Pb^{2+} à $10\mu m$; 4) résidu après adsorption de $100mg/L$ de Pb^{2+} à $5\mu m$; 5) de $PbCl_2$

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des échantillons de sciure de bois, avant et après traitement chimique. L'image à $10\mu m$ de la surface de la sciure de bois non activée montre un nombre de cavités moins important (*Fig.IV.28-1*) que la surface de la sciure activée (*Fig.IV.28-2*) avec plus de cavitation et d'irrégularités à la surface due à l'activation chimique.

L'examen de l'image à $10\mu m$ (*Fig.IV.28 -3*) de la surface du résidu après adsorption révèle la présence de grains de forme ovoïde de Pb adsorbée dans une cavité à la surface de la sciure, observés avec un plus fort grossissement jusqu'à $5\mu m$ (*Fig.IV.28-4*) de dimension d'environ $2\mu m$, par comparaison avec les grains de $PbCl_2$ seuls avant adsorption (*Fig. IV.285*).

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, d'étudier l'adsorption du plomb et du chrome sur la sciure de bois activée chimiquement, ainsi que l'optimisation des paramètres d'influence sur leur adsorption.

Au terme de notre travail réalisé, nous avons abouti aux résultats et aux conclusions comme suit :

➤ L'adsorption

- Etude de l'adsorption de plomb sur la sciure de bois activée nous a permis de conclure que l'équilibre est atteint au bout de 10mn seulement de temps de contact, ce qui montre que les cinétiques sont rapides.

La quantité de plomb adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Pb et de chrome, mais les quantités de plomb (le taux de recouvrement à l'équilibre 99,98%) adsorbées sont beaucoup plus élevées que celles du chrome dans les mêmes conditions.

- Pour l'influence du pH, les résultats montrent que la meilleure adsorption se situe entre le pH 7 et 9 (pour Pb) et pH=7 à 8 (pour Cr).
- L'influence de la masse de l'adsorbant a montré que la quantité la plus adsorbée de Pb a été obtenue avec 10mg de sciure de bois activée.
- La température a une influence moins sensible sur les résultats de l'adsorption des 2 métaux. Mais, les résultats ont montré que les 2 températures optimales sont la T_{amb} et 60°C. on explique la première par un phénomène exothermique à plus basses températures, puis tend à devenir endothermique avec un chauffage plus poussé qui modifie la microstructure de la cellulose en augmentant les sites actifs d'adsorption.
- Les essais expérimentaux ont montré que les isothermes d'adsorption pour le Pb et le Cr (VI) sont de type C, et l'adsorption suit le modèle de Freundlich. Quant à la cinétique elle est de pseudo ^{2ème} ordre pour les deux métaux.

L'étude thermodynamique pour l'adsorption de Pb a permis de dire que le phénomène d'adsorption de plomb sur la sciure de bois est exothermique ($\Delta H < 0$) dans le domaine [T_{amb} , 30°C] qui favorise une physisorption et endothermique dans le domaine [30°C, 60°C] ce qui favorise une chimisorption. Tandis que pour le chrome les valeurs obtenues montrent que le phénomène d'adsorption de Cr sur la sciure de bois activée est instable

Conclusion générale

L'adsorption est spontanée pour les 2 cas de métaux ($\Delta G < 0$), mais beaucoup plus pour le plomb.

Les valeurs de ΔS plus négatives suggèrent que l'augmentation de la température est défavorable pour le processus d'adsorption, car elle augmente l'agitation dans le système et déstabilise les couches des espèces adsorbées.

➤ Caractérisation

- Les spectres IR ont montré que l'intensité des bandes entre 1500 et 1000 cm^{-1} ont augmenté après activation de la sciure de bois, par protonation des oxygènes des chaînes cellulosiques.
- L'analyse par diffraction a permis de vérifier la structure semi-cristallisée de la sciure de bois et d'observer des changements dans les intensités des raies de diffraction de la cellulose par augmentation de leur intensité après activation.

L'apparition de 3 nouvelles raies de diffraction plus fines dans le résidu après adsorption de Pb, par diminution des intensités des raies de la cellulose a permis de conclure à l'insertion des atomes de Pb dans le réseau de l'adsorbant, en provoquant l'ouverture des chaînes des fibres de la sciure de bois confirmée par l'analyse MEB.

- La microscopie électronique à balayage montre une structure morphologique fibreuse de la cellulose dans la sciure de bois. L'activation chimique augmente le nombre de cavités et la distance entre les fibres. L'observation des résidus après adsorption, montre la présence des grains de Pb adsorbé dans des cavités à la surface de la sciure de bois.

Enfin, on conclue la sciure de bois constitue un excellent adsorbant pour les métaux lourds tels que le plomb et le chrome hexavalent. L'application de l'adsorption dans les conditions optimales à l'eau de purge du réservoir de pétrole de Sonatrach, a montré que l'adsorption sur la sciure de bois est efficace, surtout pour le plomb. Ce qui permet d'intégrer cette matière première aux adsorbants.

Annexes

Annexes

Influence de la concentration de plomb sur l'adsorption (pour 20, 40, 60, 80, 100mg/L)

Pour 20mg/l de Pb

temps	Cres	C'=Cres*5	Cads=20-C'	qt(mg)	qt=(mg/g)	ln(qe-qt)
0		20	0	0	0	5,29831737
0,15	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
1	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
2	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
3	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
4	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
6	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
8	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
10	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
15	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
20	0	0	20	2	200	#NOMBRE!
30	0,778	3,89	16,11	1,611	161,1	3,66099425
40	0,955	4,775	15,225	1,5225	152,25	3,86597907
50	0,8062	4,031	15,969	1,5969	159,69	3,69659958

Pour 40mg/l de Pb

temps	Cres	C'=Cres*5	Cads=40-C'	qt(mg)	qt=(mg/g)	ln(qe-qt)
0	0	0	0	0	0	5,99146455
0,15	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
1	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
2	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
3	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
4	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
6	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
8	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
10	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
15	1,1388	5,694	34,306	3,4306	343,06	4,04199808
20	0,1288	0,644	39,356	3,9356	393,56	1,86252854
30	0,2354	1,177	38,823	3,8823	388,23	2,46555392
40	0	0	40	4	400	#NOMBRE!
50	0,0914	0,457	39,543	3,9543	395,43	1,5195132

Pour 60mg/l de Pb

temps	Cres	C'=Cres*5	Cads=60-C'	qt(mg)	qt=(mg/g)	ln(qe-qt)
0		0	0	0	0	6,39691299
0,15	0,2078	1,039	58,961	5,8961	589,61	2,33988088
1	0,1119	0,5595	59,4405	5,94405	594,405	1,72008443
2	0,0598	0,299	59,701	5,9701	597,01	1,0919233
3	0,0034	0,017	59,983	5,9983	599,83	-1,83258146
4	0,0231	0,1155	59,8845	5,98845	598,845	0,13540464
6	0,1024	0,512	59,488	5,9488	594,88	1,6311994
8	0,0939	0,4695	59,5305	5,95305	595,305	1,54436592
10	0,0979	0,4895	59,5105	5,95105	595,105	1,58616929
15	0,086	0,43	59,57	5,957	595,7	1,45628673
20	0,1168	0,584	59,416	5,9416	594,16	1,763017
30	0,7865	3,9325	56,0675	5,60675	560,675	3,67160613
40	1,0352	5,176	54,824	5,4824	548,24	3,94642443
50	0,5488	2,744	57,256	5,7256	572,56	3,3116373

Annexes

Pour 80mg/l de Pb

temps	Cres	C'=Cres*5	Cads=80-C'	qt(mg)	qt=(mg/g)	(qe-qt)
0		80	0	0	0	777,58
1	0,4897	2,4485	77,5515	7,75515	775,515	2,065
2	0,6937	3,4685	76,5315	7,65315	765,315	12,265
3	0,3597	1,7985	78,2015	7,82015	782,015	-4,435
6		0	80	8	800	-22,42
8	0,6683	3,3415	76,6585	7,66585	766,585	10,995
10	0,5643	2,8215	77,1785	7,71785	771,785	5,795
15	0,7038	3,519	76,481	7,6481	764,81	12,77
20	0,6092	3,046	76,954	7,6954	769,54	8,04
30	0,5317	2,6585	77,3415	7,73415	773,415	4,165
40	0,5612	2,806	77,194	7,7194	771,94	5,64
50	0,6484	3,242	76,758	7,6758	767,58	10
60	0,578	2,89	77,11	7,711	771,1	6,48

pour 100mg/l de Pb

TEMPS	Cres	C'=Crés*5	Cads(100-C)	qt(mg)	qt=(mg/g)	ln(qe-qt)
0		100	0	0	0	6,90695496
0,33	1,066	5,33	94,67	9,467	946,7	3,96081317
1	0,7386	3,693	96,307	9,6307	963,07	3,58712355
2	0,6734	3,367	96,633	9,6633	966,33	3,49256039
3	0,5958	2,979	97,021	9,7021	970,21	3,36695094
4	0,6248	3,124	96,876	9,6876	968,76	3,41575753
6	0,6027	3,0135	96,9865	9,69865	969,865	3,37878134
8	0,6713	3,3565	96,6435	9,66435	966,435	3,48936087
10	0,6245	3,1225	96,8775	9,68775	968,775	3,41526464
15	0,6445	3,2225	96,7775	9,67775	967,775	3,44760375
20	0,6753	3,3765	96,6235	9,66235	966,235	3,49544639
30	0,6665	3,3325	96,6675	9,66675	966,675	3,48200902
40	0,6885	3,4425	96,5575	9,65575	965,575	3,51526984
50	0,6723	3,3615	96,6385	9,66385	966,385	3,49088573

Influence de la concentration de chrome sur l'adsorption (pour 2, 4, 6, 8, 10mg/L)

ttemp	Cres	C'=Cres*5	Cads=2-C'	qt(mg/g)	ln(qe-qt)	t/qt	t^(1:2)
0		2	0	0		#DIV/0!	0
0,15	0,2171	1,0855	0,9145	9,145	#NOMBRE!	0,01640241	0,38729833
1	0,3044	1,522	0,478	4,78	0,67294447	0,20920502	1
2	0,3315	1,6575	0,3425	3,425	1,19845762	0,58394161	1,41421356
6	0,305	1,525	0,475	4,75	0,68813464	1,26315789	2,44948974
8	0,2652	1,326	0,674	6,74	-34,657359	1,18694362	2,82842712
15	0,3204	1,602	0,398	3,98	1,01523068	3,76884422	3,87298335
20	0,3608	1,804	0,196	1,96	1,56444055	10,2040816	4,47213595
30	0,311	1,555	0,445	4,45	0,82855182	6,74157303	5,47722558

Annexes

Rendements de l'élimination du plomb dans l'eau de purge

temps	Cres	C'=Cres*4/5	Cads	qt(mq/g)	t/qt	Ceau de purg	rendement
0		0,7449	0	0	0	0,7449	0
0,15	0,666	0,5328	0,2121	2,121	0,07072136	0,7449	28,4736206
1	0,7063	0,56504	0,17986	1,7986	0,55598799	0,7449	24,1455229
2	0,4407	0,35256	0,39234	3,9234	0,50976194	0,7449	52,6701571
3	0,4622	0,36976	0,37514	3,7514	0,79970144	0,7449	50,3611223
4	0,4936	0,39488	0,35002	3,5002	1,14279184	0,7449	46,9888576
6	0,3495	0,2796	0,4653	4,653	1,28949065	0,7449	62,4647604
8	0,5577	0,44616	0,29874	2,9874	2,67791391	0,7449	40,104712
10	0,2789	0,22312	0,52178	5,2178	1,91651654	0,7449	70,0469862
15	0,4738	0,37904	0,36586	3,6586	4,09992893	0,7449	49,1153175
20	0,379	0,3032	0,4417	4,417	4,52796015	0,7449	59,2965499
30	0,3322	0,26576	0,47914	4,7914	6,26121802	0,7449	64,3227279

Influence de pH de chrome sur l'adsorption (pour 2, 5, 7, 8, 9,)

Pour pH=2

temps	Cres	C'=Cres*5	Cads=2-C'	qt(mg/g)
0		2	0	0
0,15	0,3493	1,7465	0,2535	2,535
1	0,3654	1,827	0,173	1,73
2	0,3865	1,9325	0,0675	0,675
3	0,3639	1,8195	0,1805	1,805
4	0,3446	1,723	0,277	2,77
6	0,3649	1,8245	0,1755	1,755
8	0,3321	1,6605	0,3395	3,395
10	0,3278	1,639	0,361	3,61
15	0,3988	1,994	0,006	0,06
20	0,3643	1,8215	0,1785	1,785
30	0,3443	1,7215	0,2785	2,785

Annexes

Rendements de l'élimination du chrome dans l'eau de purge

temps	Cres	C'=Cres*27	Cads	rendement	qt	t/qt	Ceau de purge
0			0	0	0		7,34
0,15	0,0267	0,7209	6,6191	90,1784741	66,191	0,00226617	7,34
1	0,0047	0,1269	7,2131	98,2711172	72,131	0,01386366	7,34
2	0	0	7,34	100	73,4	0,02724796	7,34
4	0,0092	0,2484	7,0916	96,6158038	70,916	0,05640476	7,34
6	0,0284	0,7668	6,5732	89,5531335	65,732	0,09127974	7,34
8	0,0098	0,2646	7,0754	96,3950954	70,754	0,11306781	7,34
10	0	0	7,34	100	73,4	0,13623978	7,34
15	0	0	7,34	100	73,4	0,20435967	7,34
20	0,0033	0,0891	7,2509	98,7861035	72,509	0,27582783	7,34
30	0,0169	0,4563	6,8837	93,7833787	68,837	0,43581214	7,34

Références Bibliographiques

[1] :**M.IBN GHAZALA** « synthèse des complexes organons et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » thèse de doctorat, (2009).

[2]: **Y.S. Ho and G. Mckay**, ‘*Two-Stage Batch Sorption and Optimized Design for Dye Removal*’,
Trans Institution of Chemical Engineers, Vol. 76, Part B, pp. 183 – 191, 1998.

[3]: **E.L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb and I. Villaescusa**, ‘*A Comparison of Low-Cost Biosorbents and Commercial Sorbents for the Removal of Copper from Aqueous Media*’, Journal of Hazardous Materials, Vol. 137, N°1, pp. 198 – 206, 2006.

[4]: **R. Ahmad**, ‘*Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium (III) Ions from Aqueous Solutions*’, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 163, N°1-4, pp. 169 – 183, 2005.

[5] :**S-Benyoucef . Dj-HARRACHE**. « Caractérisation et la microstructurale de sciure de bois de pin sylvestre ‘pinus sylvestre » université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes.2014

[6]: Panshin A. J., De Zeeuw C., *4th ed. McGraw-Hill*. New York. (1980).

[7] : **H. Potage** Extrait des annales des sciences forestières, Tome XXIII, fascicule 1(1966)

[8] :**M.JERBAN** Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des ester d’enol »université de bordeaux1, 2009.

[9] : Caractérisation des propriétés physico-chimiques des boues issues des principaux procédés papetiers]

[10] : **M.JERBAN** Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des ester d’enol »université de bordeaux1, 2009.

Références Bibliographiques

[11] : **Ikhlass Marzouk Tri.** _Etude de l'_élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activ_ee par dialyse ionique crois_ee. Autre. Universit_e Paris-Est, 2012. Fran_cais. <NNT : 2012PEST1149>. <tel-00807936>

[12] : **K-TIZAOUI** « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algérienne » université d'Abou bekr belkaid, Diplôme de magister, 2009.

[13] : **Benguella B.** (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

[14] : L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).

[15] : **Barka**, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Memoire de fin d'étude, Uuniversité Mentouri à Constantine. (2004).

[16]: **I. Zkinaly, J. Dekany**, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.

[17] :**M. Gérard Miquel et al**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).

[18] : C. H Giles, T. H. Macewan, D.Smith, J. Chem. Soc., 3973-3993, 1960.

[19] :**N. Bouziane**, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[20] : **N-SEDIRA** « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de datte »mémoire de magister 2012-2013.

[21] : **N.BARAKA**, « l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté »

Références Bibliographiques

- [22] **O.BOURAS**, propriétés absorbantes d'argiles pontée organiphiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de limoge, (2003).
- [23] : **N.Gherbi**, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat (2008).
- [24] **S.BOUACHRINE** « élimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée » mémoire de magister, 2012-2013.
- [25] : **H.HADDAD et SAAL** « élimination du plomb par adsorption sur le phosphore naturel algérien. Mémoire de master, université A.MIRA, Bejaia, Algérie 2011.
- [26] : **Y .Onal**, kinetics of adsorption of dyes from aqueose solution using activated carbon prepared from waste apricot. journal of hazardous Materiels, 1719-1728, B137, (2006)
- [27] : **S.ARRIS** « étude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréale thèse de doctorat, université mentouri, Constantine Algérie 2008
- [28]: **kanquan Li, xiaohua wang**. adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon prepared from spartina alterniflora : equilibrium, kinetics and thermodynamics . bioresource technology, 100(2009) 2810-2815
- [29] Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Colloid Interface Sci. 297 (2006) 489–504.
- [30] Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.
- [31] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986.
- [32] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067–2073.
- [33] Adriano D.C. Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York. (1986).

Références Bibliographiques

[34] CASAS, Stelio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005,314p.

[35] PICHARD, Annick. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, plomb et ses dérivés. INERIS.03 avril 2003.

[36] PICHARD, A. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.11 avril 2003.

[37] Naseem R and Tahir S.S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.*, 33(11) (2001) 3982–3986.

[38] Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).

[39] Kabata A. and Pendias H. *Trace elements in soils and plants*, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).

[40] Hewitt. C.N, Rashed. MB. *Organic lead compounds in vehicles. Exhaust. Apple.orgonoment. Chem2*, p. 25-100. (1988).

[41] *International chemical safety card. Lead chromate (VI)*. Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).

[42] Lauwerys R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris. (1990).

[43] Krupka. KM.,. *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values*. Environmental protection Agency. (1999).

[44] GUNNAR, F. NODBERG. BRUCE , A NODBERF F,W FRIBERG L. *Handbook on the toxicologie of metals*. 3em édition. Academic Press, 25 juin 2007.

Références Bibliographiques

- [45] Darmendrail, D. ; Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssinet, P. ; Mouvet, C. ; Salpéteur, I.;Wavrer, P. Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale.BRGM/RP-50518-FR, 93 p. (2000).
- [46] Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)
- [47] Mckenzie, A B. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radioces in swttish ombrophic peats. The science of the total environment,vol.203,2, p. 115-127,(1997).
- [48] Brignon, J.M. ; Malherbe, L. ; Soleille, S. Les substances dangereuses prioritaires dela directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520. (2005).
- [49] Schuhmacher, M. Granero, S. Bellés, M. Lobet J. et Domingo, J L. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. (1995).
- [50] Marcos, L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). (2001).
- [51] Citeau, L. Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn,Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG). (2004).
- [52] Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France. Versailles, Inra Editions.408 p. (1997).
- [53] Veeresh, H. Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india applied geochemistry, 18, 1723-1731. (2003).

Références Bibliographiques

[54] Gaujous, D. La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Ed Lavoisier, Paris. (1993).

[55] Ramade, F. Ecotoxicologie. (2ème édition). Masson, Paris. (1979).

[56] Tarras-Wahlberg, N H; Flachier, A; Lane, S N; Sangfors D. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci Total Environ* ; 278 : 239-61.(2001).

[57] El Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi, Y, Bernard, P, Buhler, DR. Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev Med Vet.* 143 : 49-56. (1992).

[58] Ui, J, Kitamura, S. Mercury in the Adriatic. *Mar Pollut Bull* ; 2 : 56-8. (1971).

[59] Sparks, D.L. Environmental soil chemistry. Academic Press, 267 p,(1998).

[60] Bourgois J. Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9. 2000.

[61] WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets, (2004).

[62] Rouessac. F., Rouessac, A & Cruche D., Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod, (2004).

[63] Norman. Alligner, Chimie organique, 668-987, 1992.

[64] Pradyt, P. Dean's Analytical chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second édition. 1114 p. ISBN: 0071410600. (2004).

[65] E. Rey es Perez, Chimie multiphasique des pesticides dans l'air, distribution et photo réactivité, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 123, 2009.

Références Bibliographiques

- [66] A.Lecloux, Catalysis science and technology, Edition Springer-Verlag, Berlin, 235, 1981.
- [67] S.H.Maron, et C. F. Prutton, Principles of Physical Chemistry, 4^{ème} édition, The MacMillan Company, New York, 65-98, 1965.
- [68] Frejsek ., Analyse de l'eau: aspect réglementaire et technique, p 358, édition CRDP d'aquitaine France, (2002).
- [69] Smiciklas,I., Dimovic, S., Plecas, I δ Mitric M., Removal of Co²⁺ Frome aqueous solutions by hydroxy apatite. Water Research, 40 :pp. 2267- 2274, (2006).
- [70] L. Elegant, J. Rouquerol, Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'ingénieur, 1996.
- [71] D. Ingrachen, D. Merabet, Utilisation des sous- produits siliceux du kaolin en vue de l'élaboration de matériaux électrochromes, thèse de doctorat, université A MIRA bejaia, (2015) p 45.
- [72] Salima Chebbi, Hayet Belkacemi and Djoudi Merabet, Physicochemical Characterization and Kinetic Study of Flotation Process Applied to the Treatment of Produced Water, J. Environ. Anal. Toxicol., 6:3 (2016) 2-7 (<http://dx.doi.org/10.4172/2161-0525.1000362>)

Références Bibliographiques