

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des LMPA

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

**BAAZIZ Hakima**

Et

**CHAOUI Hanane**

*Thème*

**Elimination des métaux lourds par adsorption sur une matrice  
végétale : Feuilles du Goyavier «*Psidium guajava* »**

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
OUKIL Dahbia	<b>Professeur</b>	Université de Bejaia	Président
ROUBA Nabila	<b>MCB</b>	Université de Bejaia	Examinateur
KOUACHI Kahina	<b>Professeur</b>	Université de Bejaia	Encadrant
BOUZALEKH Mohammed Yacine	<b>Doctorant</b>	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## *Remerciement*

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Mes remerciements vont à mes chers parents pour leur soutien moral et matériel durant mes études.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre Promotrice Mme KOUACHI Kahina, Professeur à l'université de Bejaia, et Mr BOUZALEKH Mohammed Yacine, doctorant à l'université de Bejaia, pour leurs précieuses orientations, aide, conseils et soucis de réaliser ce travail de recherche.

Nous remercions aussi très sincèrement les membres de jury  
La présidente Mme OUKIL Dahbia, Professeur à l'université de Bejaia, ainsi que l'examinatrice Mme ROUBA Nabila, Maitre de Conférences à l'université de Bejaia d'avoir accepté d'examiner ce travail et de nous avoir honorées par leur présence le jour de la soutenance.

Nous voudrions aussi témoigner notre reconnaissance et exprimer toute notre gratitude à nos enseignants qui ont participé pour une grande part dans notre formation.

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail  
Accompagné d'un profond amour

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir à la source d'amour  
inaccessible, a la mère des sentiments fragile qui ma bénie par ces prière Ma mère.

A mon support dans ma vie, qui m'a appris m'a supporté et ma dirigé vers la gloire Mon  
père.

A ma très chère sœur que je n'oublierais jamais son aide.

A mes deux frères.

A ma meilleur amie Hanane et à mes chers ami(e)s et à ma binôme Hakima et toute sa  
famille.

**Hanane**

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail

A Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.

A Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A mon soutien, mon mari.

A tous mes amis, et à tous ceux qui sont proches de mon cœur.

A tous ceux qui m'ont encouragée tout au long de mes études.

A Ma binôme Hanane et toute sa famille.

**HAKIMA**

## Table de matière

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **Partie I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre I : La pollution de l'eau**

<b>I. Pollution de l'eau .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Source de la pollution de l'eau.....</b>	<b>3</b>
2.1. Source domestique .....	3
2.2. Source industrielle .....	3
2.3. Source agricole .....	4
2.4. Source naturelle .....	4
<b>I.3. Effet de la pollution de l'eau .....</b>	<b>4</b>
3.1. Conséquences sanitaires .....	4
3.2. Conséquences écologiques .....	5
3.3. Conséquences économiques .....	5
<b>I.4. Différents types de polluants .....</b>	<b>6</b>
I.4.1 Polluants organiques .....	6
I.4.2 Polluants inorganiques .....	6
<b>I.5. Métaux lourds (éléments traces métalliques) .....</b>	<b>6</b>
I.5.1. Origine .....	8
I.5.1.1. Source naturelle.....	8
I.5.1.2. Source anthropique .....	8
I.5.2. Normes de rejets et réglementation .....	8
I.5.2.1. Le Cobalt.....	9
a) Généralité et origines .....	9
b) Toxicité, effets sur la faune et la flore .....	10
I.5.2.2. Le Nickel.....	11
a) Généralité et origines .....	11
b) Toxicité, effets sur la faune et la flore .....	12
I.5.3. Domaine d'application des métaux lourds .....	12
<b>I.6. Procédés de traitement des eaux usées.....</b>	<b>13</b>
I.6.1. Traitement biologique .....	13

I.6.2. Traitement chimique .....	13
I.6.3. Traitement physicochimique .....	14
I.6.4. Procédé de coagulation-floculation .....	15
I.6.5. Techniques membranaires .....	15
I.6.6. L'échange d'ions .....	16
I.6.7. L'adsorption .....	16

## **Chapitre II : L'adsorption**

<b>II.1. Généralités sur l'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>II.2. Type d'adsorption .....</b>	<b>18</b>
II.2.1. Adsorption physique .....	18
II.2.2. Adsorption chimique .....	18
<b>II.3. Description de mécanisme d'adsorption .....</b>	<b>20</b>
<b>II.4. Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>20</b>
II.4.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich .....	21
II.4.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	21
II.4.3. Isotherme d'adsorption Temkin .....	22
II.4.4. Classification d'adsorption .....	22
a. Isotherme de type S .....	22
b. Isotherme de type L .....	23
c. Isotherme de type H .....	23
d. Isotherme de type C .....	23
<b>II.5. Modèle cinétique d'adsorption .....</b>	<b>23</b>
II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	23
II.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	24
<b>II.6. Facteurs influençant l'adsorption .....</b>	<b>25</b>
II.6.1. Surface spécifique .....	25
II.6.2. Porosité .....	25
II.6.3. Nature de l'adsorbat .....	25
II.6.4. Polarité .....	25
II.6.5. Effet du pH .....	26
II.6.6. Effet de la température .....	26
<b>II.7. Les Adsorbants .....</b>	<b>26</b>
II.7.1. Définition .....	26
II.7.2. Types d'adsorbants .....	27

II.7.2.1. Adsorbant à faible capacité.....	27
II.7.2.2 Adsorbants à haute capacité .....	28
a- Principaux adsorbants .....	28
<b>II.8. Performances de biosorbants dans l'élimination des métaux lourds...</b>	<b>29</b>
II.8.1. Généralités.....	29
II.8.2. Mécanisme de la biosorption.....	30
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Partie II : Expérimental**

### **Chapitre I : matériel et méthodes**

<b>1. Méthodologie .....</b>	<b>35</b>
1.1. Choix de l'adsorbant.....	35
1.2. Origine et situation.....	35
1.3. Description.....	35
1.4. Préparation et caractérisation.....	36
1.4.1. Récolte et séchage .....	36
1.4.2. Broyage .....	37
1.4.3. Tamisage et conservation.....	37
1.4.4. Activation de support végétal.....	38
a. Activation thermique.....	38
b. Activation chimique.....	38
<b>2. Caractérisation physico-chimique du support végétal.....</b>	<b>39</b>
2.1. Mesure du pH d'équilibre .....	39
2.2. Mesure du pH au point de charge zéro.....	39
2.3. Spectroscopie Infra-Rouge (IR).....	39
2.4. Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).....	40
<b>3. Préparation des solutions métalliques.....</b>	<b>41</b>
<b>4. Processus de biosorption.....</b>	<b>42</b>
4.1. Description du montage .....	42
4.2. Mode opératoire .....	42
4.3. Exploitation des résultats.....	43

## Références bibliographiques

### Chapitre II : RESULTATS ET DISCUSSION

1. Résultats de caractérisation .....	45
1.1. Infrarouge .....	45
1.2. Détermination de pH d'équilibre.....	47
1.3Détermination du pH charge point zéro (pH pZC).....	47
2. Etude du processus d'adsorption .....	48
2.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorba.....	48
2.3. Influence de la masse d'adsorbant.....	50
2.4. Influence du pH de la solution .....	51
2.5 Influence de concentration du polluant .....	52
2.6. Effet de la température .....	53
3. Les isothermes d'adsorption.....	54
4. Etude cinétique... ..	56
<b>Référence bibliographique</b>	
CONCLUSION GENERALE .....	59

## **Liste des tableaux**

### **Partie I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre I : La pollution de l'eau**

**Tableau 1** : valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur .....9

#### **Chapitre II : L'adsorption**

**Tableau 2** : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption... ..... 19

## Liste des figures

### Partie I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre I : La pollution de l'eau

Figure 1: Schéma des procédés de traitement physico-chimique de l'industrie CEV..... 14

#### Chapitre II : L'adsorption

Figure 2 : Schéma du processus d'adsorption ..... 18

Figure 3 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté ..... 20

Figure 4 : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux ..... 27

### Partie II : partie expérimental

#### Chapitre I : Matériel et méthodes

Figure 5: Feuilles de la Goyave séchées..... 36

Figure 6: Feuilles de la Goyave séchées..... 37

Figure 7: Feuilles du Goyave après séchage et broyage ..... 37

Figure 8 : Montage expérimental de l'activation chimique..... 38

Figure 9: Spectrophotomètre Infrarouge (IR)..... 40

Figure 10: Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (SAA).....41

Figure 11: Courbes d'étalonnage pour les ions métalliques  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  .....41

Figure 12: Montage du processus de biosorption .....42

#### Chapitre II : Résultats et discussions

Figure 13 : Spectres infrarouge IR de GB, GAT et GAC ..... 46

Figure 14 : Courbe de pHPZC : pH point zéro du goyavier activé thermiquement en fonction du pH initial -pH final .....47

Figure 15: l'évolution de pH d'équilibre du GAT en fonction du temps .....48

Figure 16: Effet du temps de contact et de l'adsorption de Nickel et Cobalt sur Le goyavier brut GB et le goyavier activé thermiquement et le goyavier activé chimiquement.....49

Figure 17: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Nickel (a) et Cobalt(b).....50

Figure 18 : Effet de pH de la solution sur l'adsorption de Nickel (a) et Cobalt(b) ..... 52

Figure 19 : Effet de la concentration initiale des polluants sur l'adsorption de Nickel (a) et Cobalt(b)..... 53

<b>Figure 20:</b> Effet de la température sur l'adsorption de Nickel (a) et Cobalt (b).....	54
<b>Figure 21 :</b> Linéarisation des isothermes d'adsorption de Ni et Co sur la GAT selon trois modèles.....	55
<b>Figure 22 :</b> Représentation graphiques des modèles cinétique d'adsorption de Nickel et Cobalt par le GAT.....	57

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré. Il y a plusieurs classes de polluants de l'eau, les polluants inorganiques hydrosolubles, tels que les acides, les sels et les métaux lourds. De grandes quantités de ce type de composé rendent l'eau impropre à la consommation et entraîne la mort de la vie aquatique.

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à  $5000 \text{ kg/m}^3$ . Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la faune et la flore, et se retrouvent ainsi dans la chaîne alimentaire. Dans l'eau, les métaux sont présents sous forme d'oxydes ou de sels, selon les métaux d'origine.

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées.

Dans cette optique, nous nous proposons dans le présent travail de valoriser les feuilles d'un matériau végétal à savoir le goyavier. A ce fait, nous avons orienté notre étude sur l'adsorption de polluants inorganiques : les ions métallique de nickel et de cobalt en présence du biosorbant : les feuilles du goyavier pris à l'état brut et traité physiquement et chimiquement.

Le présent document est divisé en deux parties :

- La première partie concerne une synthèse bibliographique partagée en deux chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur la pollution de l'eau, suivi d'un second qui traite l'adsorption.
- La deuxième partie est consacrée à l'expérimental rassemblant :
  - Matériel et méthodes, où il est question du choix de la matrice végétale, des analyses physico-chimiques, de la mise en place du processus d'adsorption.
  - Résultats et discussion où sont développés les résultats obtenus sur l'identification des fonctions, l'étude de plusieurs paramètres pouvant influencer le processus de la bisorption dans des conditions opératoires, et l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

## **I. Introduction**

Le terme pollution peut être défini comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur est suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle. La pollution de l'eau douce par le biais de l'eutrophisation, l'acidification et la pollution des eaux souterraines est celle qui diminue sa pureté.

Lorsqu'un accident de pollution de l'eau se produit, l'eau devient impropre à la consommation et certaines de ses propriétés (physiques, chimiques et biologiques) seront dégradées. Parmi ces polluants il existe certains composés biodégradables, tels que les nutriments, mais il existe également de nombreux polluants difficiles ou non dégradables, comme celles qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Ceci engendre des effets plus graves à savoir une menace sur la santé humaine, une perte économique, une instabilité sociale, et un véritable des équilibres écologiques [1].

## **2. Source de la pollution de l'eau**

### **2.1. Source domestique**

Il s'agit d'une pollution urbaine contenant principalement des déjections humaine (eaux de toilette, urine, eaux ménagères) généralement véhiculée par un réseau d'assainissement, qui collecte les rejets de chaque foyer ou centre d'activité, vers une station de traitement des eaux usées. Elle est caractérisée par de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux dont l'azote et le phosphore [2].

### **2.2. Source industrielle**

Les besoins industriels en eaux sont considérables ce qui induit un volume d'eau résiduaire fort important avec une composition variable pouvant contenir des matériaux très nocifs responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau. Cette pollution peut aussi être causée par de petites entreprises artisanale par le rejet des DTQD : Déchets Toxique en Quantité Dispersée (solvants, peintures, vernis, ...). Elle peut

aussi être liée à une infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/L [3]. A ce fait les entreprises, potentiellement polluantes, doivent disposer d'une installation de traitement avant de rejeter leurs eaux usées dans le réseau d'assainissement ou le milieu naturel.

### 2.3. Source agricole

Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticide et engrais) et à l'élevage (lisier et purins). Le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieux naturels (nappes phréatiques, rivières...).

### 2.4. Source naturelle

Certains phénomènes naturels peuvent causer une pollution de l'eau, par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds... Des irrptions volcaniques, peuvent aussi être à l'origine de la pollution [4]. Cette dernière résulte aussi de l'eutrophisation [5].

## 3. Effet de la pollution de l'eau

### 3.1. Conséquences sanitaires

Les effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine sont, bien évidemment, ceux qui doivent être considérés en priorité. Ils seront souvent différents selon le mode de contamination de l'homme, par ingestion ou par simple contact, sans oublier les modes de contamination "intermédiaires", tels que la consommation de poissons et fruits de mer eux-mêmes contaminés par une eau polluée.

Pour ce qui est de l'eau destinée à un usage alimentaire, les pays du tiers-monde, respecte une norme qui est constituée de la grille des valeurs indicatives des directives de qualité pour l'eau de boisson publiées par l'OMS. Ainsi, s'il y a pollution, elle doit être éliminée durant le traitement de l'eau potable. Ces directives ne sont pas toujours respectées, puisque les maladies d'origine hydrique tuent encore aujourd'hui des millions de personnes par an dans le tiers-monde. Il peut s'agir de pathologies liées à l'absorption d'eau polluée, vecteur d'épidémies microbiologiques ou de produits toxiques,

ou de pathologies liées à un simple contact avec le milieu aquatique (ce qui est le cas de nombreuses parasitoses).

### 3.2. Conséquences écologiques

Les conséquences écologiques de la pollution des ressources en eau se traduisent par la dégradation des écosystèmes aquatiques. A noter, que l'eau a comme propriétés de dissoudre la plupart des substances minérales ou organiques et de mettre en suspension les matières insolubles. En conséquence, tout polluant de l'eau peut se retrouver très loin en aval du lieu de contamination. Par ailleurs, les gaz sont peu solubles dans l'eau, ce qui induit un milieu aquatique appauvri naturellement en oxygène dissous, élément indispensable à la respiration de la faune aquatique. E plus, la dégradation par le milieu, des pollutions organiques est fortement consommatrice d'oxygène : plus la pollution organique est forte, plus le milieu concerné s'appauvrit en oxygène. Ce phénomène peut aller jusqu'à l'anoxie de l'eau (absence d'oxygène), avec des conséquences très graves pour la faune. D'autre part, les variations naturelles de température des milieux aquatiques sont d'une amplitude beaucoup plus faible que celle des milieux terrestres. Les organismes aquatiques sont donc nettement plus sensibles aux changements de température même faibles. De ce fait, ils sont particulièrement exposés lorsqu'ils sont soumis à une "pollution thermique" (rejet d'eaux chaudes dans le milieu).

A cela s'ajoute la conséquence esthétique qui se reflète par l'image d'un milieu, par exemple les sachets ou bouteilles plastiques rejetés dans un marigot, ou encore la couleur noirâtre de certaines eaux usées. Ces conséquences sont par définition les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience .

### 3.3. Conséquences économiques

Les conséquences de la pollution des ressources en eau sur l'économie d'une ville, d'une région ou d'un pays peuvent prendre plusieurs formes. En effet, les effets néfastes de la pollution des ressources en eau sont multiples, sur les plans économique et social. On peut citer, en particulier :

- Pour la production d'eau potable, la pollution peut réduire la quantité des ressources utilisables, augmenter le coût des traitements de potabilisation ou celui du transport de l'eau, lorsqu'il faut avoir recours à des ressources plus lointaines.
- Pour L'industriel, gros consommateur d'eau et ses exigences, en termes de qualité de l'eau, sont parfois très élevées. C'est pourquoi, la dégradation des ressources peut

devenir un frein au développement industriel (c'est d'ailleurs l'une des raisons qui a amené les pays industrialisés, avant les autres, à se soucier de l'état de leurs ressources) .

- L'exploitation des milieux aquatiques (pisciculture, loisirs...) sera entravée en cas de pollution.
- L'agriculture a largement recours aux eaux brutes, non traitées, pour l'irrigation des sols. Une eau de mauvaise qualité ne sera donc pas sans conséquence sur la production agricole.

## 4. Différents types de polluants

### 4.1. Polluants organiques

Il s'agit de composés du vivant qui contiennent les éléments carbone et Hydrogène au minimum, et qui présentent une toxicité importante à l'égard des êtres vivants. Exemples : les pesticides (organochlorés : DDT), les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures (HAP), les dioxines et furannes, les chlorofluocarbones (CFC), les phtalates.

### 4.2. Polluants inorganiques

Ce sont des composés métalliques qui se retrouvent à l'état naturel dans l'environnement principalement sous forme d'éléments traces (concentrations dans les milieux aquatiques de l'ordre du (ng/L ou µg/L). Ils sont toxiques pour les organismes et les hommes à de relatives faibles concentrations. A retenir que l'arsenic, le cadmium, le mercure et le Plomb sont considérés comme étant les métaux les plus nocifs. A cela s'ajoutent les composés non-métallique tels que les nitrates et les phosphates (responsables du phénomène d'eutrophisation), les cyanures, les fluorures et l'amiante.

Cependant, ces éléments peuvent présenter des formes organiques, comme par exemple le mercure (méthyle mercure) et l'étain (tributylétain), qui s'avèrent être plus bio disponibles et donc plus toxiques pour l'environnement et les organismes vivants [6].

## 5. Métaux lourds (éléments traces métalliques)

### 5.1. Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- ✓ tout métal ayant une densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$
- ✓ tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z = 11$ )
- ✓ tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd, tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ).

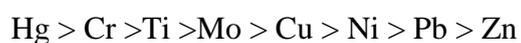
Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), lemercure (Hg), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc(Zn).

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 (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Dans l'industrie, généralement on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme .

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique biodisponible, devenir toxique [7].

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux ont été classés comme suit [8] :



La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer [9].

## 5.2. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

### 5.2.1. Source naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes à très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations [10]. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

### 5.2.2. Source anthropique

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses [11]. On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

## 5.3. Normes de rejets et réglementation

Les normes des rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximal cumulant des concentrations des métaux lourds présents. De sorte qu'avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel, les concentrations de ces métaux doivent impérativement rentrer dans des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution [12]. Le **Tableau 1** indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie.

**Tableau 1** : valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [12]

Polluants	Valeur limite (mg/L)	Polluant	Valeur limite (mg/L)
Phosphate	30	Zinc	0,5
Cyanures	2	Cuivre	0,5
Aluminium	0,1	Chrome (+3)	0,5
Cadmium	3	Chrome (+6)	3
Fer	0,2	Hydrocarbures	20
Manganèse	0,2	Huiles et graisses	3
Mercuré	1	Fluor et composés	0,3
Nickel	0,01	Composés organiques chlorés	2
Plomb	0,5		
Cobalt	$2.5 \times 10^{-6}$		

## 5.4. Cas du cobalt et du nickel

### 5.4.1. Le cobalt (Co)

#### a- Généralité et origines :

Le cobalt est un élément chimique, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche. Il a été utilisé depuis l'Antiquité pour teinter le verre de bleu sombre. Ce métal est protégé de l'oxydation par une fine couche d'oxyde mais peut être attaqué par les halogènes et les composés soufrés. On lui connaît aussi des composés avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode gazeux à haute température. Le cobalt est considéré comme un matériau stratégique pour l'industrie. En effet, on le retrouve dans les turbines à gaz, fabriquées avec des alliages de fer, cobalt et nickel, ainsi que dans des alliages durs résistants à la corrosion. Il est également dans certains accumulateurs, particulièrement dans les électrodes. C'est aussi un élément majeur pour les aimants et les supports magnétiques pour l'enregistrement.

#### b- Toxicité, effets sur la faune et la flore

- Toxicité

La toxicité du cobalt peut venir de ses propriétés chimiques, de la radiotoxicité de certains isotopes radioactifs ou encore de la synergie avec d'autres métaux. Bien qu'il soit un oligoélément à faible dose car présent dans la vitamine B12, il a été montré que le

cobalt est cytotoxique mais aussi génotoxique, par dommages oxydatifs sur l'ADN. Ce métal est en outre classé comme un cancérigène possible. Le cobalt peut également être à l'origine de problèmes cardiaques et d'affections pulmonaires, entre autres. Ce composé est utilisé pour traiter l'anémie car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de ce élément chimique peuvent être nocives, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie [13].

- Effets sur la faune et la flore

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter cet élément dans les eaux de surface. D'autre part l'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et, lors de la production et l'utilisation des produits chimiques à base de cet élément. Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présent naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont donc pas particulièrement dangereux. Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement, il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.

Pour les plantes qui poussent sur des sols pauvres en cobalt, ils peuvent avoir une déficience en cet élément et qui pourrait engendrait des retombées négatives sur les animaux qui vivent sur ces terres lié à ce manque de cobalt qui leur est essentiel. Par ailleurs, les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous consommons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt.

### 5.4.2. Le nickel (Ni)

#### a- Généralité et origines :

Le nickel est un métal de transition, de symbole Ni, de numéro atomique 28 et de masse 58,69 g/mol. Il s'agit d'un métal blanc argenté qui possède un éclat poli, découvert en 1751 par le Baron Axel Frederik Cronstedt : voulant extraire du cuivre de la nicolite (le minerai du nickel), il obtint à la place du nickel. Cet élément est utilisé pour plusieurs alliages : l'acier inoxydable, les alliages ferronickel (fer et nickel), cupronickel (cuivre et nickel) et les superalliages. Ces derniers constituent une famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), comme le nichrome principalement utilisés dans des applications à haute température (turboréacteurs ou certaines chaudières par exemple). Au total, environ 3 000 alliages contenant du nickel sont utilisés dans des applications quotidiennes. Le nickel est également utilisé comme catalyseur en chimie et comme cathode dans les piles et les batteries nickel-cadmium. La plus grande partie du nickel est présente à l'origine dans les roches magmatiques, associé à des silicates ferromagnésiens dit ultrabasiques (pauvres en silice, moins de 44 %), essentiellement les péridots (nésosilicates ferromagnésiens), également les serpentines (phyllosilicates ferromagnésiens, dérivant en particulier des péridots), ou encore les pyroxènes. Les teneurs élevées en nickel trouvées dans ces roches seraient dues pour une grande partie au fait que le rayon ionique de  $\text{Ni}^{2+}$  (70 pm) est très proche de celui de  $\text{Mg}^{2+}$  (72 pm) si bien qu'il pourrait y avoir substitution de Mg par Ni.

#### b- Toxicité, effets sur la faune et la flore

- Toxicité

Autant les études sur la nécessité du nickel pour les végétaux sont récentes et nombreuses, autant la phytotoxicité de Ni est connue depuis longtemps et bien documentée. L'étude de Nellessen et Fletcher (1993) montre que le nickel fait partie des métaux les plus étudiés. Il semble en effet que ce soit un des métaux qui pose le plus fréquemment des problèmes de phytotoxicité. La toxicité de cet élément sur serpentines a suscité de nombreuses études. Cependant, de nombreuses caractéristiques restent encore imprécises, tel que la biodisponibilité du nickel, en particulier dans les sols ferallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie, les seuils de phytotoxicité du nickel, les mécanismes de

l'intoxication d'une plante par Ni, ou encore les mécanismes de tolérance d'une plante vis-à-vis de cet élément [14].

- Effets sur la faune et la flore

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs travaux tendent à prouver que le nickel est un élément essentiel au développement des végétaux supérieurs. Dans certains travaux, il a été dans le cas du végétal à savoir les haricots que le nickel est un constituant essentiel de l'uréase. En effet, de l'urée s'accumule dans les feuilles et a des niveaux toxiques en l'absence de nickel, contrairement lors de son addition dans le milieu de culture qui permet d'éviter tout symptôme de déficience. Cela a été confirmé par la suite sur le soja, l'orge, et d'autres plantes. L'absence de nickel perturbe le cycle complet de l'orge, et empêche la production de grains. Ces résultats, de plus en plus nombreux, poussent plusieurs auteurs à conclure que le nickel doit être maintenant considéré comme un élément essentiel au développement de toutes les plantes supérieures. Il semble que les teneurs en nickel dans les sols soient toujours suffisantes pour qu'une plante ne soit jamais déficiente en nickel.

### 5.5. Domaine d'application des métaux lourds

Les métaux lourds essentiels exercent des fonctions biochimiques et physiologiques chez les plantes et les animaux. Ce sont des constituants importants de plusieurs enzymes clés et jouent un rôle important dans diverses réactions d'oxydoréduction. Le cuivre, par exemple, sert de cofacteur essentiel pour plusieurs enzymes liées au stress oxydatif, notamment la catalase, la superoxyde dismutase, la peroxydase, le cytochrome c oxydases, les ferroxidases, la monoamine oxydase et la dopamine  $\beta$ -mono-oxygénase [15, 16]. Par conséquent, c'est un nutriment essentiel qui est incorporé dans un certain nombre de métalloenzymes impliquées dans la formation de l'hémoglobine, le métabolisme des glucides, la biosynthèse des catécholamines et la réticulation du collagène, de l'élastine et de la kératine capillaire. La capacité du cuivre à passer d'un état oxydé, Cu(II), à un état réduit, Cu(I), est utilisée par les cuproenzymes impliquées dans les réactions redox [15, 16]. Cependant, c'est cette propriété du cuivre qui le rend également potentiellement toxique car les transitions entre Cu(II) et Cu(I) peuvent entraîner la génération de radicaux superoxydes et hydroxyles [15]. De plus, une exposition excessive au cuivre a été associée à des dommages cellulaires conduisant à la maladie de Wilson chez l'homme [16]. Semblable au cuivre, plusieurs autres éléments essentiels sont nécessaires au

fonctionnement biologique, cependant, une quantité excessive de ces métaux produit des dommages cellulaires et tissulaires entraînant une variété d'effets indésirables et de maladies humaines. Pour certains, y compris le chrome et le cuivre, il existe une gamme très étroite de concentrations entre les effets bénéfiques et toxiques [17]. Autres métaux tels que l'aluminium (Al), l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le baryum (Ba), le béryllium (Be), le bismuth (Bi), le cadmium (Cd), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'or (Au), indium (In), plomb (Pb), lithium (Li), mercure (Hg), nickel (Ni), platine (Pt), argent (Ag), strontium (Sr), tellure (Te), thallium (Tl), l'étain (Sn), le titane (Ti), le vanadium (V) et l'uranium (U) n'ont pas de fonctions biologiques établies et sont considérés comme des métaux non essentiels [17].

## 6. Procédés de traitement des eaux usées

### 6.1. Traitement biologique

Le traitement biologique est un système à boues activées classique le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène (DCO). La gestion de ce procédé est la plus simple, et les coûts d'installation et d'opération sont les moins onéreux [18]. Toutefois, ce traitement présente certains inconvénients [19] :

- les polluants à faible concentration, mais dangereux même en faible quantité, sont peu ou pas éliminés par ce traitement comme les hormones, les pesticides, les fongicides et les herbicides qui entraînent la mort des microorganismes ;
- production de grandes quantités de boues qu'il faudrait traiter.

Cependant, le couplage de réacteurs à membranes avec la boue activée offre une vraie synergie et peut minimiser les inconvénients présents dans les systèmes classiques de boues activées. Sa caractéristique la plus importante est la sécurité par rapport à la présence de composés toxiques dans l'eau à épurer et la rétention de biomasse offerte par la barrière membranaire.

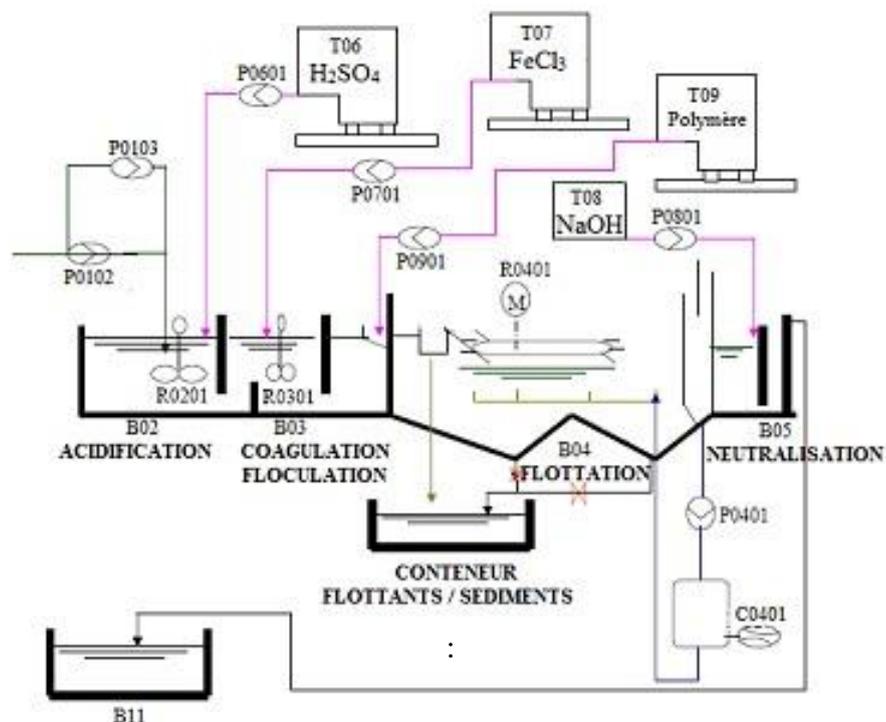
### 6.2. Traitement chimique

Les procédés chimiques sont généralement appliqués pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques. Ainsi ils peuvent être utilisés comme un prétraitement pour les procédés biologiques [20]. Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les deux réactifs les plus souvent

utilisés sont le chlore et l'eau oxygénée. Le chlore qui est un oxydant moyennement fort, est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme [21]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour de fortes concentrations en polluants [20]. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Pour cela, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

### 6.3. Traitement physicochimique

Ce traitement consiste à enlever les solides organiques et inorganiques décantables ainsi que les matériaux flottants [22]. Les procédés de traitement primaire sont physiques (décantation plus au moins poussée) ou éventuellement physico-chimiques (**Figure 1**), et produisent des boues primaires.



**Figure 1** : Schéma des procédés de traitement physico-chimique de l'industrie CEVITAL.

#### 6.4. Traitement par coagulation-floculation

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent traverser un filtre très fin. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces dernières n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. De ce fait, pour les éliminer, on fait recours aux procédés de coagulation et de floculation.

La coagulation a pour but princ

ipal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection d'un sel de fer ou d'aluminium (sulfate d'aluminium ( $Al_2(SO_4)_3$ ) ou chlorure ferrique ( $FeCl_3$ )) dans l'eau pour neutraliser le potentiel zêta des colloïdes et les rendre floculables.

Quand à la floculation, elle a pour objectif de favoriser à l'aide d'un flocculant (polymère organique), le contact entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former des flocons qui décantent par gravitation.

#### 6.5. Traitement membranaire

L'utilisation des membranes dans le traitement des eaux usées a été à l'origine une technique utilisée par les industriels. Une stricte réglementation leur imposant des taxes élevées pour pouvoir se raccorder au réseau domestique, les a amenés à penser à des nouvelles techniques pour réduire les coûts liés au traitement de leurs eaux. Toutefois, le traitement par membranes leur apporte deux avantages : un traitement poussé des effluents qui permet d'améliorer ses caractéristiques et la possibilité de recycler les eaux résiduaires .

Ces techniques ont connu un essor remarquable passant de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle. En effet, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nano filtration ont fait leurs preuves dans l'épuration d'effluent contenant des polluants organiques ou minéraux. La principale caractéristique des techniques membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés. Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système entre les deux phases.

## 6.6. Traitement par échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide dite échangeur d'ions. Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.

D'autre part, l'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [23]. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ».

## 6.7. Traitement par adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [24]. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses.

## 1. Généralité sur l'adsorption :

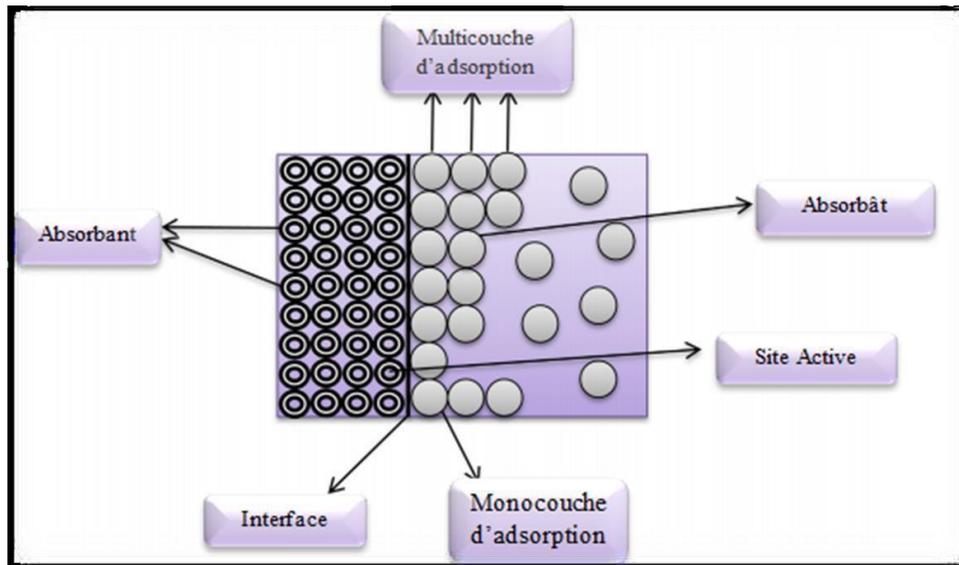
L'adsorption est une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants textiles, les métaux lourds et les éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces. L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants [25] (Figure 2).

Plusieurs définitions ont été données pour décrire le phénomène :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un liquide.
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide, on parlera donc du couple adsorbât/adsorbant.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet l'élimination d'une substance en phase gazeuse ou liquide, par une autre phase .

A retenir que, les interactions entre adsorbant et adsorbât sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbât à l'adsorbant [26]. Par ailleurs, à l'inverse de l'adsorption, lors de la désorption les liaisons ioniques entre les ions molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat. D'autre part, dans l'adsorption, l'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât.

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption :



**Figure 2** : Schéma du processus d'adsorption.

## 2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### 2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Dans ce cas, la rétention est le résultat de faibles forces intermoléculaires de nature électrostatique, dites force de Van Der Waals. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide, et est favorisée par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide sans modifier l'identité chimique de la molécule adsorbée.

### 2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Par rapport à la physisorption, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées.

(2 à 100 Kcal/mol contre quelques Kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée.

Il faut signaler, que la chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

Ainsi, les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physio sorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées [27].

Une comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption est regroupée dans le **Tableau 2**.

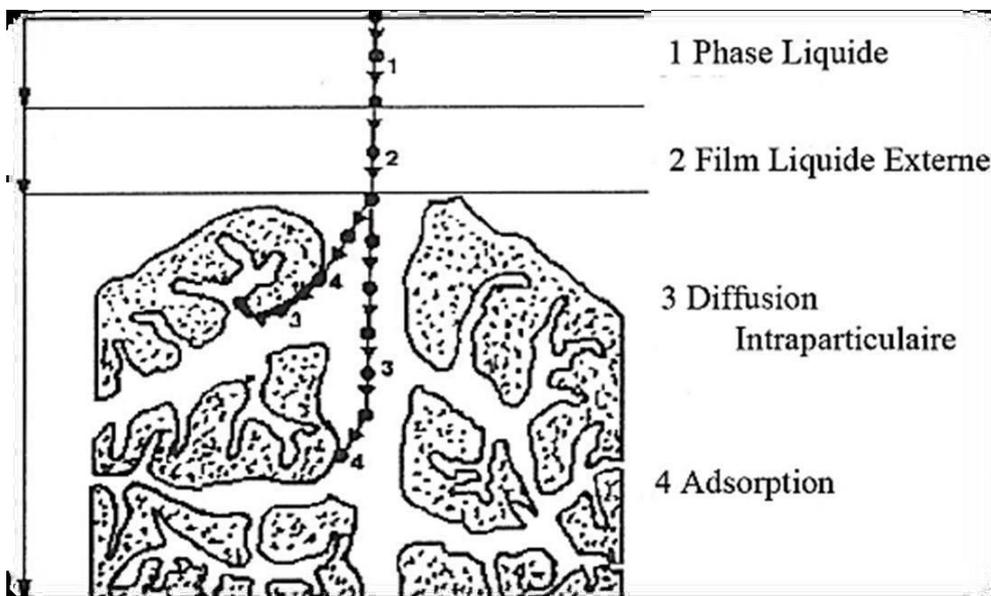
**Tableau 2** : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
désorption	Faible	Difficile
cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mol	Supérieur à 10kcal/mol
Énergie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formations en monocouche

### 3. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être établi sur plusieurs étapes (**Figure 3**):

- *la première étape* est la diffusion au cœur de la solution : le soluté passe de la solution au film liquide.
- *la seconde étape* est la diffusion externe : le soluté traverse le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- *la troisième étape* est la diffusion intra particulaire : le soluté pénètre dans les pores de l'adsorbant
- *la quatrième étape* est l'adsorption du soluté par les sites actifs de l'adsorbant.



**Figure 3** : Mécanisme d'adsorption d'un soluté [25].

### 4. Isothermes d'adsorption

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

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .

#### 4.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des premières équations empiriques utilisées pour décrire les données d'équilibres. Le nom de cette isotherme est dû au fait qu'il a été utilisé intensivement par Freundlich (1932) bien qu'il ait été utilisé par de nombreux autres chercheurs. Cette équation prend la forme suivante :

$$Q_e = KF \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_e$ : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$KF$ : Constante de Freundlich

$1/n$  : constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme :  $\ln Q_e = \ln KF + (1/n) \cdot \ln C_e$

Avec :  $KF$  (mg/g (mg/L)<sup>-1/n</sup>) et  $n$ , sont respectivement, la constante d'adsorption de Freundlich et une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur varie selon  $0,3 < n < 0,5$  pour une bonne vérification du modèle.

#### 4.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{b \cdot C_e}{1 + b C_e}$$

avec :

$q$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

$b$  : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime  $q_m$  et la constante de dissociation  $K_d$  égale à  $1/b$ .

#### 4.3. Isotherme d'adsorption de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbât décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs [28,29] ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $q_e$  ou  $q$  en fonction de  $\ln C_e$  selon l'expression suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} (K_T \cdot C_e)$$

Avec :  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$  ;  $T$  : température absolue (K) ;  $\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (J/mol) ;  $K_T$  : constante de Temkin (L/mg)

Ce tracé permet de déterminer la pente  $= \frac{Q_m R}{\Delta Q}$ , puis en introduisant une valeur de  $Q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ .

#### 4.4. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes.

##### a- Isotherme de type S

Les isothermes présentent une cavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle entre le solvant et le soluté. C'est la présence des molécules déjà adsorbées qui favorise

l'adsorption. Les molécules absorbées attirent d'autres molécules, par les forces de Van Der Waals, et se tassent les unes contre les autres.

#### b- Isotherme de type L

Les isothermes de cette classe présentent une cavité tournée vers le bas, qui indique que plus l'adsorption est importante plus le nombre des sites libres diminue. Ces isothermes sont obtenues quand la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est supérieure à celle entre le solvant et le soluté.

#### c- Isotherme de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [30].

#### d- 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 [31].

### 5. Modèle cinétiques d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'avoir des informations très importantes sur le mécanisme d'adsorption et sur le modèle de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés à fin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre thermodynamique.

#### 5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans le cas de réaction pseudo premier ordre, La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour

sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants [32].

La vitesse d'adsorption est proportionnellement à  $(q_e - q_t)$  et peut donc être décrite par la relation suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Avec :  $q_e$  (mg/g) la quantité adsorbée à l'équilibre ;  $q_t$  (mg/g) la quantité adsorbée à l'instant  $t$  ;  $k_1$  la constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de l'équation donnée ci-dessus entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren donnée ci-après :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Le tracé de la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  [33].

## 5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Avec :  $q_e$  (mg/g) la quantité adsorbée à l'équilibre ;  $q_t$  (mg/g) la quantité adsorbée à l'instant  $t$  et  $k_2$  la constante de vitesse du modèle cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre (mg/g.min).

L'intégration de précédente équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre donnée ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Dont le tracé la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  [33].

## 6. Facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont ainsi influencer sur ces phénomènes [34].

### 6.1. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids de l'adsorbant [34].

### 6.2. Porosité

Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbat. Elle est liée à la densité réelle et à la densité apparente. Cette dernière représente le poids d'adsorbant nécessaire pour remplir un filtre de volume déterminé tandis que la densité réelle est le rapport du poids d'adsorbant (matière solide) au volume occupé par l'adsorbant, en tenant ainsi compte du volume vide entre les particules dans les pros.

### 6.3. Nature de l'adsorbat :

Il est connu que moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. De plus, la porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [34].

### 6.4. Polarité

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [35, 36]. De sorte que l'adsorption est importante avec les adsorbants hydrophobes (Charbon actifs, polymères poreux) et par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [37].

## 6.5. Effet du pH

Le PH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [38].

## 6.6. Effet de la température

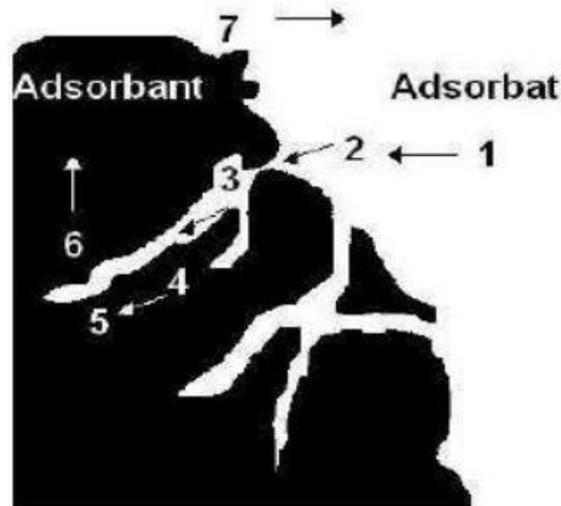
Un processus d'adsorption est spontané si sa variation d'enthalpie libre ( $\Delta H^\circ$ ) est négative, contrairement à un processus exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ), ou une augmentation de la température entrainera une diminution du rendement d'adsorption. Par contre dans le cas d'un processus endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), l'adsorption sera favorisée par une hausse de température.

## 7. Les Adsorbants

### 7.1. Définition

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux développant des surfaces spécifiques plus ou moins importantes comprises entre 200 et 2000 m<sup>2</sup>/g. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présents dans un fluide vont se transférer. Par la surface du solide, on entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur du matériau solide. Ce processus se déroule via plusieurs étapes (**Figure 4**) :

- 1- la diffusion du fluide vers la couche limite du matériau
- 2- le transfert externe à travers la couche limite, dont la cinétique est essentiellement conditionnée par la surface externe du matériau,
- 3- le transfert interne à l'intérieur de la porosité, dont la cinétique est conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse,
- 4- l'interaction du composé avec la surface du matériau et les éventuelles réactions chimiques avec les sites actifs,
- 5- les éventuelles diffusions en surface de l'adsorbant,
- 6- le dégagement de chaleur dans l'adsorbant due à l'exothermicité de la réaction d'adsorption,
- 7- la diffusion de chaleur dans la phase fluide.



**Figure 4** : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux.

L'adsorption est donc un processus exothermique avec dégagement de chaleur. Cela peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les énergies mises en jeu dépendent du type d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

## 7.2. Types d'adsorbants

### 7.2.1. Adsorbant à faible capacité

Les adsorbants à bas coût ont été répartis dans les cinq groupes suivants : (i) déchets agricoles et ménagers, (ii) sous-produits industriels, (iii) boues, (iv) matériaux marins, (v) sols et minerais et (vi) de nouveaux adsorbants à faible coût. L'affinité des adsorbants pour éliminer divers polluants, leurs applications sur les eaux usées réelles, les coûts et les considérations sur leur réutilisation après les processus d'adsorption, ont été discutés. Dans le but de mieux mettre en évidence l'affinité des adsorbants pour plus de polluants (colorants, métaux lourds, composés biorécalcitrants, composés azotés et phosphatés), des outils méthodologiques simples tels que des matrices « adsorbants-polluants » ont été proposés et appliqués. De cette manière, les candidats adsorbants pour remplacer les charbons actifs commerciaux ont été identifiés [39].

## 7.2.2 Adsorbants à haute capacité :

### a- Principaux adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles [40]. Le charbon actif s'est révélé un excellent adsorbant au vu de sa remarquable capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz d'où son utilisation dans divers domaines. De même, les argiles et les zéolithes sont retenues comme de bons adsorbants naturels grâce à leur structure cristalline. Par ailleurs, tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques jouant un rôle important dans le processus d'adsorption (porosité interne, masses volumique réelle, surfaces spécifique et rayon moyen des pores [41, 42].

#### ↳ Charbons actifs

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant accumuler à sa surface, c'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent les caractéristiques les plus essentielles d'un charbon actif. La fixation des impuretés dépend de la grosseur des pores de charbon actif. En effet, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores de trop petites tailles par rapport à leur grosseur. Les qualités d'adsorption du charbon actif sont fonction des matières premières et des procédés d'activation. Ce type d'adsorbant peut être produit à partir de différents matériaux comme le bois, le charbon, les noyaux de fruits [43].

#### ↳ Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers ; bien que présentant pour certains des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m<sup>2</sup>/g), adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Ces derniers chargés d'oxyde de manganèse, présentent un réel intérêt pour l'élimination de l'arsenic, du fluor et des phosphates.

## 8. Performances de biosorbants dans l'élimination des métaux lourds :

### 8.1. Généralités

La biosorption est un processus physico-chimique naturel et passif, agissant chez certaines espèces de bactéries, champignons, plantes ou animaux (souvent dans un organe particulier), leur permettant de bio-concentrer certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques. La biosorption peut être également définie comme l'aptitude des matériaux biologiques d'accumuler les polluants provenant des eaux usées par des voies métaboliques ou physico-chimiques d'adsorption. Dans ce processus, le polluant ou contaminant se lie à la structure cellulaire de tout, ou une partie, de l'organisme et est ainsi, durant un certain temps, rendu inerte et retiré de l'environnement. C'est un mécanisme important de détoxification de certains écosystèmes et de certains organismes.

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, .... Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois.

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds, [44], la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier, déchet de thé, cendre d'enveloppe de riz, pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane, la sciure de bois, des écorces d'ail, marc de café, de papaye, des fibres marines.

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle.

## 8.2. Mécanisme de la biosorption

Les mécanismes impliqués dans la biosorption sont souvent difficiles à caractériser, sauf dans les systèmes de laboratoire simples. Le matériau biologique est complexe et une grande variété de mécanismes peut être active dans des conditions données. Pour la biosorption, un processus physico-chimique indépendant du métabolisme, des mécanismes tels que l'adsorption, l'échange d'ions et la complexation/coordination peuvent être importants et, dans ces cas, la biosorption peut être rapide et réversible si la biomasse a des propriétés analogues à celles des résines échangeuses d'ions classiques. Il est probable que les différents mécanismes impliqués dans la biosorption peuvent fonctionner simultanément à différents degrés. Le mécanisme peut être encore plus compliqué lorsqu'un système de cellules vivantes est utilisé. Les activités métaboliques telles que la respiration, l'absorption des nutriments et les rejets métaboliques modifient le microenvironnement autour des cellules qui, à leur tour, peuvent affecter l'adsorption, l'échange d'ions, la complexation et de la précipitation. Les cellules vivantes possèdent également une variété de systèmes de transport spécifiques et non spécifiques de l'accumulation intracellulaire. Ainsi, en fonction du système, de multiples mécanismes peuvent être impliqués dans l'enlèvement des polluants d'une solution, ce qui peut rendre la modélisation et l'analyse difficiles. De manière pragmatique, il n'est pas nécessaire de comprendre les mécanismes opérationnels si le but premier de la recherche est d'identifier un système de biosorbant efficace. Cependant, les systèmes doivent être entretenus et optimisés, donc une connaissance des principaux mécanismes du processus est très utile.

**Références bibliographique**

- [1] L. Schweitzer., J. Noblet., 2018. Water Contamination and Pollution. Chapter 3.6
- [2] GENIN, Brigitte, CHAUVIN, Christian et MENARD, Françoise, 2003.-Cours d'eau et indices biologiques : Pollution, Méthodes, IBGN-. 2eme édition. Dijon : Educagri, 215p
- [3] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier,(2005)
- [4]BOUACHRINE, Souheila, 2013.-Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée-. Mémoire de magister. Université Mohamed Chérif Massadia-Souk Ahras : Traitement des eaux et environnement, 96p.
- [5]BEYADE, Sidi Salem, 2013.-Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebka-. Mémoire de master. Université Cadi Ayyad- Merrakah : Eau et environnement, 65p.
- [6]<http://uved.univ-nantes.fr/GRCPB/sequence2/html/chap2.html>.
- [7]Recherches google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>.14 décembre 2007.
- [8] J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°4 Technique et documentation, 1998.
- [9] C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg, Juin 1996.
- [10] R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [11] M. DIETRICH. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.
- [12] : Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décretexécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [13]LO. Simon , harbak H, bennek cobalt metabolism and toxicology-abrief update2012Bas du formulaire.
- [14]FOY C. D., R. L. CHANEY and M. C. WHITE. 1978. The physiology of metal
- [15]Stern BR. Essentialité et toxicité dans l'évaluation des risques pour la santé liés au cuivre: aperçu, mise à jour et considérations réglementaires. Toxicol Environ Health A. 2010; 73 (2):114–127. [ PubMed ] [ Google Scholar ]
- [16]Profil toxicologique du cuivre de l'Agence des substances toxiques et des maladies (ATSDR) . Atlanta, Géorgie : Centres de contrôle des maladies ; 2002. [ Google Scholar ]

- [17] Chang LW, Magos L, Suzuki T, éditeurs. Toxicologie des métaux. Boca Raton. FL, États-Unis : CRC Press ; 1996. [ Google Scholar ]
- [18] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2013).
- [19] Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters : a review. Bioresource Technol, vol. 79, (2001), pp. 251-262.
- [20] D. Chebli. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Algérie 2012.
- [21] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton-Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [22] FAO. (2003)., L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 65p.
- [23] Tchounwou P, Newsome C, Williams J, Glass K. Cytotoxicité induite par le cuivre et activation transcriptionnelle des gènes de stress dans les cellules de carcinome hépatique humain. Ions métalliques Biol Med. 2008 ; 10 : 285–290. [ Article PMC gratuit ] [PubMed] [Google Scholar ]
- [24] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2013).
- [25] Mortada W., Moustafa A., Ismail A., Hassanien M., Aboud A. «Microwave assisted decoration of titanium oxide nanotubes with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quantum dots for solid phase extraction of uranium». RSC Adv. 2015;5:62414–23
- [26] Stéphanie Marsteau «traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail» institut national de recherche et de sécurité ED4263 (2005).
- [27] F. AHMED CHEKKAT. Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surface usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.
- [28] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", - Applied Geochemistry, 22, 249-275 (2007).
- [29] Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, Journal of Hazardous Materials, (2008).
- [30] Messemeche. F, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique
- [31] N. BABAKHOUYA, 2010 «Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels», mémoire de magister, université de Boumerdes.
- [32] KHAMLA. N, « couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre », Mémoire de Master, Université Biskra, 2015
- [33] AKSAS. H, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse Doctorat, Université Boumerdes, 2013
- [34] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [35] El M'rabet M, « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ». Thèse d'état, aguadir, (2002).
- [36] Seiber J. N., (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J, Acs. Symposium series, N° 336, 80105. (1987)

- [37] Naib N. « étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience », mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumardes (,2006)
- [38] Masschelein W.J, Denis M. et Ledent R, J. *Water and Sewage Works*, 8, 69-72 (1977).
- [39] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221499371530022>
- [40] P.Lucisine , « Fonctionnement des sols contaminés », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- [41] Bashkova, S.; Baker, F.S.; Wu, X.; Armstrong, T.R.; Schwartz, V.« Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide : On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. *Carbon* ». 2007; 45, 1354–1363.
- [42] Amvrosios G. Georgiadis, Nikolaos D. Charisiou and Maria A. Goula,« Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases: A Review of The Most Promising Adsorbing Materials », *Catalysts*.2020, 10, 521.
- [43] C. Cordot, 1999 «le traitement des eaux», Edition Ellipses
- [44] Y.RICHARD, Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, conférence université de Limoges, 1980.

Ce chapitre est dédié à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur un support végétal de polluants inorganique à savoir des cations de métaux lourds ( $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) en phase aqueuse.

Une description du support étudié pour l'adsorption ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliqués sur cette matrice, ainsi que les méthodes d'analyses seront présentés.

## 1. Méthodologie expérimentale

### 1.1. Choix de l'adsorbant

Le choix du support végétal à savoir le goyavier, plus particulièrement ses feuilles, réside dans la valorisation de cette espèce méconnue auprès de notre population sur leur propriétés et facultés comme adsorbant pour l'élimination de polluants inorganiques en phase aqueuse.

### 1.2. Origine et situation géographique

L'origine géographique du goyavier est l'Amérique centrale, cet arbre exotique est maintenant naturalisé dans de nombreuses régions. Il se propage avec une telle rapidité et croît avec tant de vigueur qu'en moins d'un demi-siècle, il a envahi totalement certaines îles d'Océanie. En Algérie le goyavier est timidement cultivé sur le littoral, sans qu'il existe de plantation régulière.

Le goyavier étudié dans le présent travail provient de chez un particulier, adepte des fruits exotiques, de la région d'Aokas située sur le littoral méditerranéen, à environ 28 km à l'est de Bejaia.

### 1.3. Description botanique

Le goyavier pomme ou prune de sable (*Psidium guajava*) appelé communément goyavier est une espèce d'arbre fruitier exotique de la famille des Myrtaceae, possédant environ 133 genres et plus de 3,800 espèces [1]. Cet arbre peut atteindre 8 m de haut, et vêtu d'une écorce marronne très exfoliante. Son feuillage persistant est composé de feuilles de forme oblongue de 15 cm de longueur et 7 cm de largeur [2]. Il donne naissance à de magnifiques fleurs blanches aux étamines dorées et à l'odeur rafraîchissante, qui ne sont

que les prémices de la saveur très parfumée de son fruit : la goyave. Cette grosse baie charnue, d'environ 8 cm de diamètre est une véritable mine de vitamine C (**Figure 5**).



**Figure 5:** Description du goyave : arbre (A) ; fruit (B) ; fleur (C) ; feuille (D).

#### 1.4. Préparation et caractérisation du support végétal

Une quantité de support a été préparés en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption. A ce fait la préparation comporte plusieurs étapes physiques : récolte, séchage, lavage, broyage et tamisage.

##### 1.4.1. Récolte et séchage

Les feuilles du goyavier ont été récoltées en septembre 2021. Dans un premier temps, elles ont été rincées abondamment à l'eau pour les débarrasser des impuretés puis séchés (**Figure 6**) dans un micro-onde à la puissance de 500 W pendant 3 minutes.



**Figure 6 :** Feuilles de la Goyave séchées

#### 1.4.2. Broyage

Après séchage, les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique jusqu'à obtention d'une poudre homogène donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm. La **Figure 7** représente l'échantillon broyé à l'aide du broyeur de type Retsch ZM 200.



**Figure 7 :** Feuilles du Goyave après séchage et broyage

#### 1.4.3. Tamisage et conservation

La taille de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (RETSCH-As 200) pour retenir une granulométrie comprise entre 0,4 et 0,2 mm. La poudre ainsi préparée a été conservées dans des flacons en verre opaque, et stockées à l'abri de la lumière à température ambiante pour les essais d'adsorption.

#### 1.4.4. Activation du support végétal

Après les différentes étapes physiques sous citées, une partie de la matrice (support) a été soumise à une activation thermique et chimique.

##### a- Activation thermique (calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des feuilles préalablement séchées et broyées via une calcination à 500°C avec une montée en température de 5°C/min pendant 2h dans un four à moufle de marque Naberthem GmbH. La poudre obtenue a été par la suite conservés dans un dessiccateur, prêtes pour l'utilisation.

##### b- Activation chimique par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 15 g de la matrice séchée et broyée ont été mises en contact avec 150 mL d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures (**Figure 8**). Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est par la suite immergé dans une solution de bicarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ) à 1% pendant une nuit a fin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50°C jusqu'à un poids constant. La masse récupérer est à 12 g, prêt à être utilisé comme adsorbant [4].



**Figure 8** : Montage expérimental de l'activation chimique.

## 2. Caractérisation physico-chimiques du support végétal

### 2.1. Mesure du pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 0.5 g de poudre des feuilles de goyave dans 50 mL d'eau distillée (pH = 10.91). L'échantillon a été par la suite agité à 300tr/min pendant 24 h. les mesures du pH ont été effectuées toutes de 30 min à l'aide d'un pH-mètre de marque MI 151 jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 h, le ph d'équilibre de l'échantillon a été de nouveau mesuré.

### 2.2. Mesure du pH au point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)

Le pH au point de charge zéro a été déterminée selon les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution de NaCl (0,01N)
- Ajustement de pH (2, 4, 6, 8, 10 et 12) puis introduction d'une masse de la matrice végétale (granulométrie comprise entre 0,4 et 0,2 mm).
- Agitation de la solution à 300 tr/min pendant 48h à la température ambiante.
- Mesure du pH final dans chaque solution à l'aide du pH-mètre de marque MI 151
- Au final, tracer la courbe du pH final en fonction de celle du pH initial et de la bissectrice. L'intersection des deux courbes donne le pH<sub>PZC</sub>.

### 2.3. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse de la matrice végétale par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin d'identifier le plus possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface du support. Une méthode non destructive, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par échantillon des radiations électromagnétiques.

#### ➤ *Protocole expérimental :*

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles obtenue à partir de bromure de potassium (KBr) en ajoutant 0.002g de la matrice végétale finement broyé en respectant des proportions déterminées. L'analyse des pastilles est effectuée dans une gamme de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400 (**Figure 9**).



**Figure 9** : Spectrophotomètre Infrarouge (IR).

#### 2.4. Analyse des polluants par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Il s'agit d'une méthode d'analyse quantitative universelle très sélective qui permet de doser essentiellement les métaux à l'état de trace en solution très rapidement et avec précision. Cette méthode est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une longueur d'onde spécifique afin de se mettre à un état excité.

L'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil JENWAY modèle 3510 piloté par micro-ordinateur (**Figure 10**). Elle est basée sur la loi de Beer Lambert (donnée ci-dessous) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

$I$  : Intensité du faisceau émergent de la solution

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm)

$l$  : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)

$C$  : Concentration de la solution à analyser



Figure 10: Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (SAA).

### 3. Préparation des solutions métalliques

Les polluants modèles choisis dans la présente étude sont le cobalt et le nickel, sous la forme de nitrates ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respectivement) source d'ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

A ce fait, une solution mère de chaque ion métallique a été préparée dans un bécher de capacité 500 mL pour une concentration de 100 mg/L et 1g/L en  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  respectivement. Des solutions étalons de ces polluants ont été par la suite préparées à partir des solutions mères dans des fioles de 25 mL dans le but d'établir une courbe d'étalonnage permettant la lecture des concentrations de chaque polluant via l'analyse par la SAA (Figure 11). D'autre part, Les solutions étudiées dans le processus de la biosorption ont été obtenues par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations voulues.

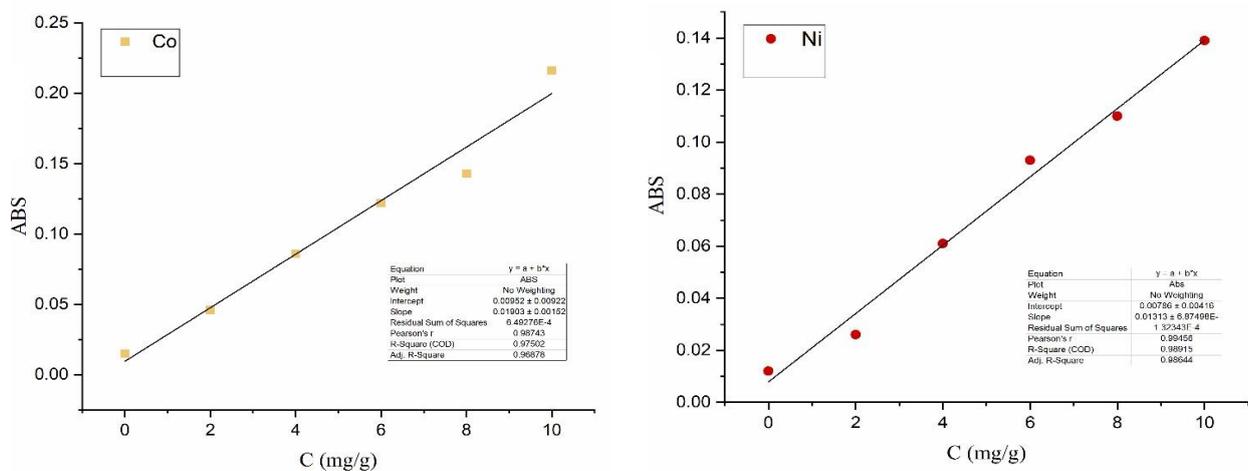


Figure 11 : Courbes d'étalonnage pour les ions métalliques  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$

## 4. Processus de biosorption

### 4.1. Description du montage

Le montage du processus de la biosorption représenté sur la **Figure 12**, se compose des parties suivantes :

- Réacteur statique : Bêcher (250 mL)
- pH-mètre (MI 151)
- Plaque agitatrice
- Seringue



**Figure 12** : Montage du processus de biosorption

### 4.1. Mode opératoire

On place dans un bêcher, muni d'un barreau magnétique, 250mL d'une solution aqueuse de polluant métallique, le pH du milieu utilisé est neutre. A température ambiante, la solution est bien homogénéisée avant d'ajouter une masse du solide végétale (feuille du goyave), le tout est maintenu sous agitation continue. L'avancement de la réaction est suivi par l'analyse spectroscopie d'absorption atomique des échantillons du mélange réactionnel prélevés au cours de la réaction. Le prélèvement de la phase liquide via une seringue est réalisé en deux étapes : un premier prélèvement, juste avant d'ajouter la matrice végétale et qui correspond à  $t = 0$ , et le second est recueilli à différents temps, puis placé dans des tubes à centrifugation (6000 trs/min) pendant 15 min afin d'analyser le liquide en

suspension. L'analyse par SAA, à une longueur d'onde de 420 nm pour Co et 232 nm pour Ni, des prélèvements permet de suivre le pourcentage d'adsorption des ions métalliques dans le mélange réactionnel.

#### 4.2 Exploitation des résultats

L'évolution de la biosorption des polluants métalliques au cours du temps traduite par le rendement (Rdt) est donnée par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

Avec :

- $C_0$  : concentration initiale du polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $C_t$  : concentration du polluant pour chaque temps de prélèvement ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

Pour identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions de Nickel et de Cobalt sur la Goyave activée thermiquement on utilise la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_f) \times \frac{V}{m_A}$$

- $C_0$  : concentration initiale du polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $C_f$  : concentration finale du polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V$  : volume du polluant (L)
- $m_A$  : masse de polluant (g)

---

## Références bibliographiques

- [1] Wilson, P. G., M. M. O'Brien, P. A. Gadesk, C. J. Quinn (2001). Myrtaceae revisited: a reassessment of infrafamilial groups. *American Journal of Botany* 88 (11):2013-2025.
- [2] Romocea, J.-E., C.-F. BLIDAR, L. POPP (2008). The initiation of a tropic shrub species *Psidium guajava*. *Analele Universitatii din Oradea*; Fascicula Biologie 2015 (unknown):98-107.
- [3] Adrian, J. A. L., N. Q. Arancon, B. W. Mathews, J. R. Carpenter (2012). Proximate analysis, in vitro organic matter digestibility, and energy content of common Guava (*Psidium guajava* L.) and yellow, strawberry Guava (*Psidium cattleianum* Var. *lucidum*) tree parts and fruits as potential forage. *Journal of agricultural and food chemistry* 60 (42):10398-10405.
- [4] Filiz Nuran Acar, Zeynep Eren, Necla Brlik, "Removal of Cu (II) ions by active poplar sawdust (samsun clone) from aqueous solutions", *Journal of hazardous materials*. 137 909-914 (2006).

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats de l'infrarouge, pH d'équilibre et pH point zéro charge du support végétal étudié (feuilles du goyavier) et la mise en œuvre du processus de bioadsorption 'ions métalliques à savoir le de Nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) et Cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) comme polluants inorganiques par le support végétal avec ces différents modes d'activation.

La première partie est réservée aux résultats de l'infrarouge de l'adsorbant (feuille) pris sous sa forme brute (FB), Activé Thermiquement (FAT) et activé Chimiquement (FAC). Suivi de la détermination du pH point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) et du pH d'équilibre ( $\text{pH}_{\text{éq}}$ ) de l'adsorbant FAT. La seconde partie est réservée à l'étude des conditions opératoires qui influent considérablement sur le mécanisme d'adsorption, tels que le temps de séjour, pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution, teneur initiale en adsorbant et la température du milieu réactionnel. Pour cela nous avons réalisé une étude inspirée des travaux déjà réalisés au laboratoire et de certains résultats de la bibliographie. En effet, les valeurs prises pour chaque paramètre sont celles qui s'approchent le mieux des données bibliographiques.

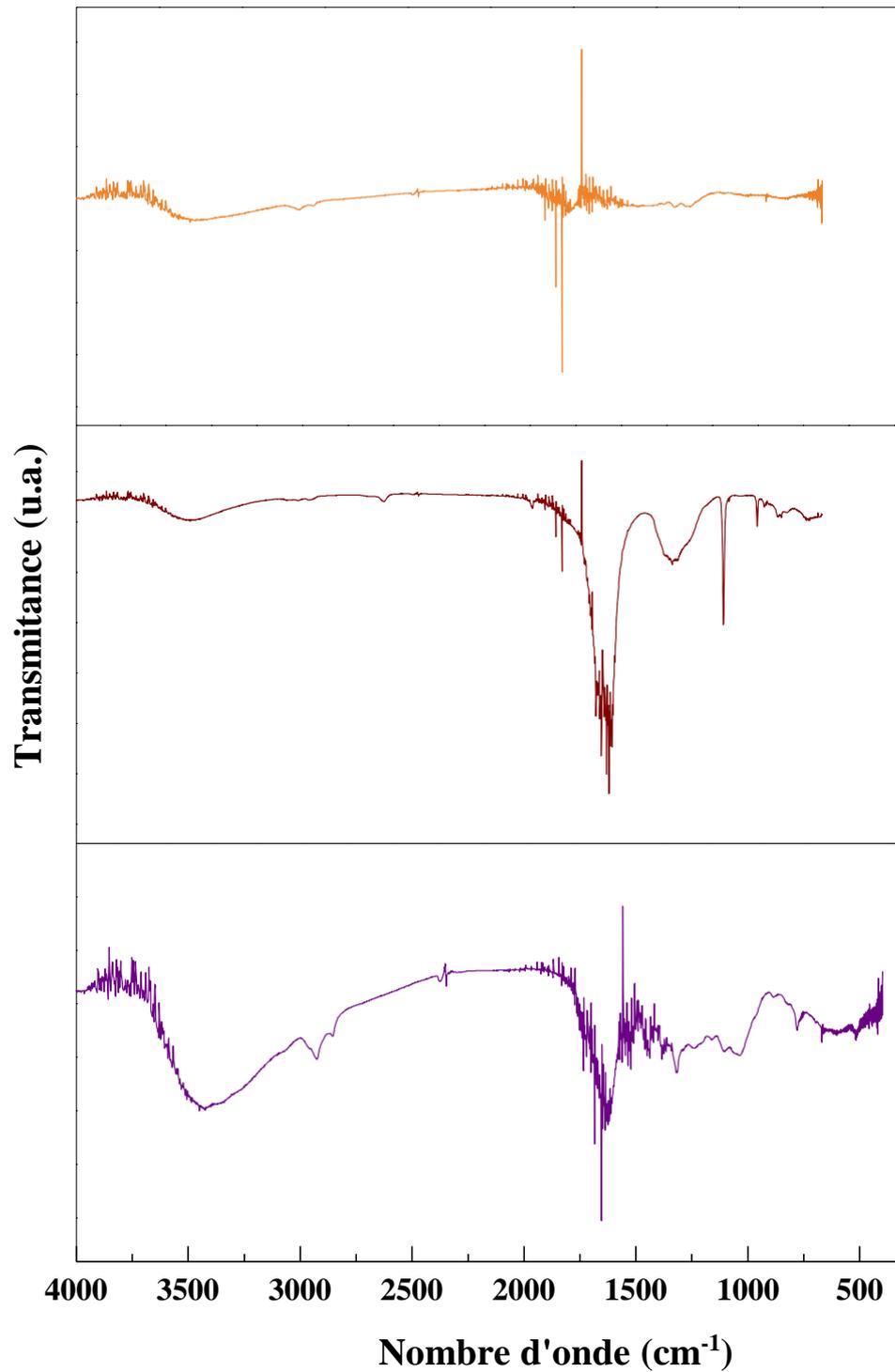
## **1. Caractérisation du support végétal**

### **1.1 Analyse par infrarouge**

En vue d'une identification des fonctions de surface des feuilles du goyavier pris à l'état brut et activées (FB, FAT, FAC), leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour les trois matériaux sont présentés sur la **Figure 13**.

Pour le matériau FB, le spectre IR obtenu (Figure 13) montre une bande dans la région  $3615\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  avec un maximum vers  $3425\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la vibration d'élongation (stretching) du groupement fonctionnel hydroxyle. Cette bande a été réduite dans le cas du matériau FAT et plus encore dans le cas du matériau FAC. Des bandes à  $2933\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  caractérisent généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques. Elles sont peu intenses pour FB et presque indétectables dans le cas de FAT et FAC. Un pic à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est observé sur le spectre FB, lié à la présence de liaisons N-H d'une amine ou amide. Dans le cas du spectre FAT, le pic à  $1439\text{ cm}^{-1}$  pourrait être la résultante des vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool. Quand au spectre FAC, il a été observé une réduction remarquable de pics dans la région  $1860\text{-}1384\text{ cm}^{-1}$ .

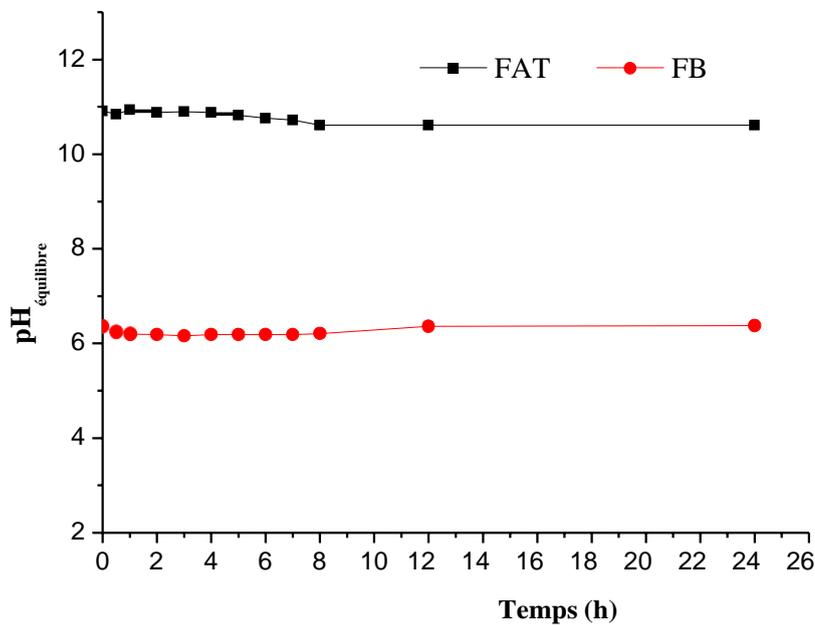
Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres changes selon le traitement d'activation du matériau.



**Figure 13** : Spectres infrarouge IR de support FB, FAT et FAC.

## 1.2. Détermination du pH d'équilibre

La **Figure 14** représente l'évolution du pH du matériau à l'état brut et calcinée en fonction du temps. Il ressort des courbes obtenues (Figure 14) que le pH d'équilibre du matériau FB correspond à celui d'un milieu neutre laissant supposer que la matrice ne présente aucun caractère acide ou basique. Par contre, un traitement physique (calcination) à 500°C des feuilles du goyavier (FAT) entraîne une augmentation du pH d'équilibre à une valeur proche de 11 (10,85), ce qui montre que le matériau FAT adopte un caractère basique sous l'effet d'une activation thermique.

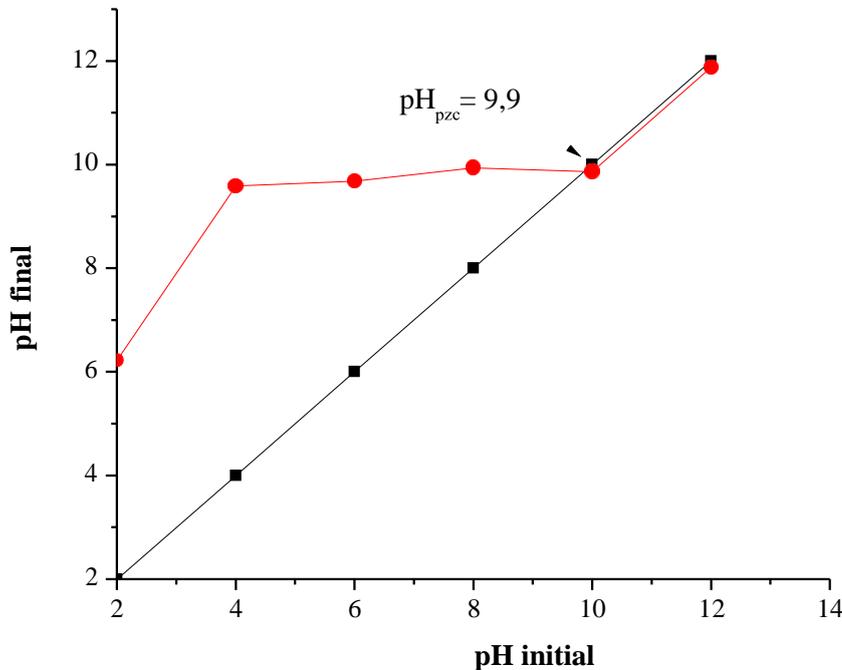


**Figure 14** : Evolution du pH d'équilibre du matériau végétal en fonction du temps

## 1.3. Détermination du pH charge point zéro (pHpzc)

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité, il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre, et pour lequel les espèces  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  sont adsorbées en quantité égale. Le résultat obtenu dans le cas du support FAT est représenté sur la **Figure 15**.

D'après l'allure de la courbe donnée sur la **Figure 15**, il apparaît que le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) est de l'ordre de 9,9. Ainsi le matériau FAT semble présenter une surface globalement positive au dessous de cette valeur de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , et négative au dessus de  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,9$ .



**Figure 15** : Détermination du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du matériau FAT en fonction du pH initial

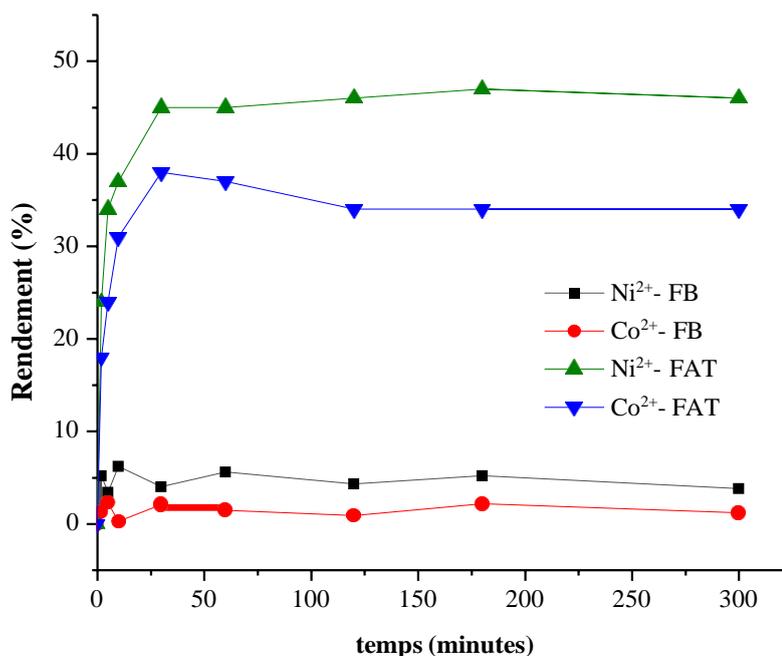
## 2. Etude du processus d'adsorption

### 2.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat permet de déduire le temps d'équilibre qui est nécessaire pour établir des modèles cinétiques d'adsorption. A ce fait ce paramètre a été étudié dans le cas de la rétention d'une quantité en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  par les matériaux FB, FAT et FAC, et cela pour une durée de 5 h à une concentration massique de 10 ppm en polluant métallique et 10 mg de biosorbant.

La **Figure 16** représente le taux d'adsorption des polluants en fonction du temps de contact. Il ressort de l'allure des courbes obtenues dans le cas du matériau FB, que l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sur ce matériau est non significatif comparé à leur homologue FAT et FAC. Ceci peut être expliqué par un manque de sites d'adsorption vacants et/ou inaccessibles aux ions métalliques d'où le faible rendement d'adsorption.

Cependant, une activation du matériau entraîne une amélioration du taux d'adsorption qui est nettement plus importante lors d'une activation thermique comparé à une activation chimique. En effet, les courbes reportées sur la **Figure 16** montrent un taux d'adsorption moyen de 20% versus 45% pour  $\text{Ni}^{2+}$  et 14% versus 34% pour  $\text{Co}^{2+}$  dans le cas de FAC et FAT respectivement. A noter, quelque soit le matériau étudié, l'équilibre d'adsorption est atteint dans une moyenne de 2 heures de réaction. D'autre part, l'allure des courbes correspondant à l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps de séjour montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. La première étape révèle que l'adsorption est rapide, ce qui supposerait une disponibilité de sites actifs vacant sur la surface de l'adsorbant. Cette étape est suivie d'une seconde plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels les ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  peuvent se fixer [1]. La quantité de polluant qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier. Les deux adsorbants activés FAT et FAC présentent une capacité d'adsorption intéressante (8,25 et 3,75 mg/g pour le  $\text{Co}^{2+}$ , et 5 et 11,25 mg/g pour  $\text{Ni}^{2+}$  respectivement). Ceci peut être dû à la disponibilité d'une plus grande surface de transfert pour les adsorbants traités, due aux modifications induites au niveau des surfaces de ces matériaux. Au vu des résultats obtenus, il a été constaté que le biosorbant (Feuilles du goyavier) activé thermique (calciné) développe une capacité d'adsorption intéressante, de ce fait il a été retenu pour la suite de la suite de notre étude.

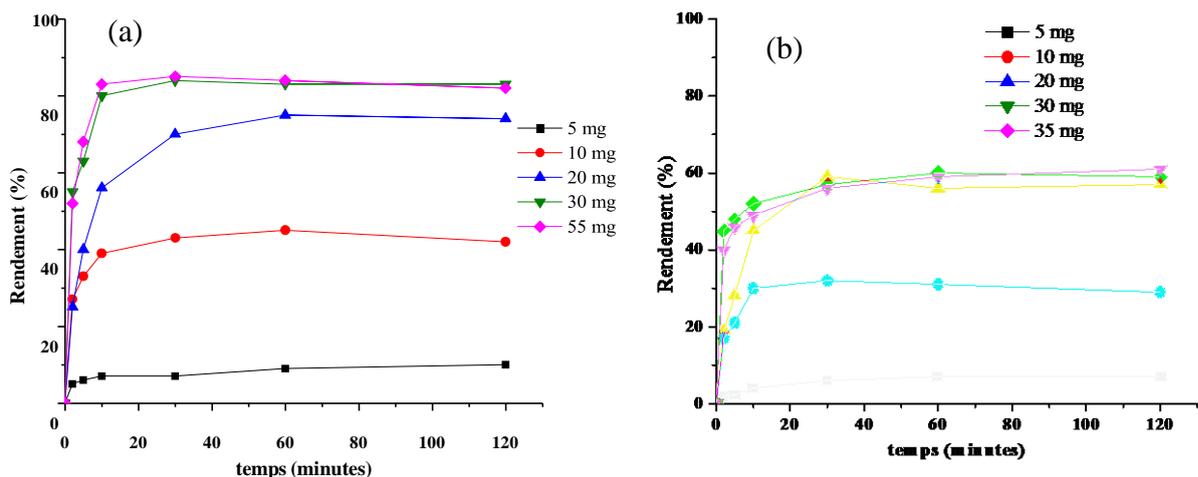


**Figure 16** : Effet du temps de contact sur le taux de rétention des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  pour les adsorbants FB et FAT.

## 2.2. Influence de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de polluant  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  à une concentration initiale de 10 mg/L avec des masses variables d'adsorbant allant de 5 à 35 mg. La vitesse d'agitation a été maintenue à 650 tr/min, un volume de la solution traitée de 250 mL pour une durée réactionnelle de 120 minutes.

Les résultats de cette étude, illustrés sur la **Figure 17**, montrent qu'une augmentation de la masse de l'adsorbant FAT a pour effet d'améliorer le taux d'élimination jusqu'à un optimum de 83 % et 60 % après 30 min et 60 min pour les ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  respectivement. Ce résultat est prévisible du fait qu'une quantité plus élevée en adsorbant implique une plus grande surface de contact et par conséquent un plus grand nombre de sites actifs possibles [2]. Par ailleurs, il faut remarquer que le taux d'adsorption reste plus au moins stable qu'au-delà de 30 mg en adsorbant. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'une quantité plus élevée en adsorbant pourrait engendrer une agglomération des particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [18]. Ainsi, les ions métalliques ne peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. Il semblerait donc, selon nos conditions opératoires que 30 mg en adsorbant soit une quantité optimale pour adsorber les ions métalliques, et qui sera retenue pour la suite de notre étude.



**Figure 17** : Effet de la masse d'adsorbant FAT sur l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  (a) et  $\text{Co}^{2+}$  (b).

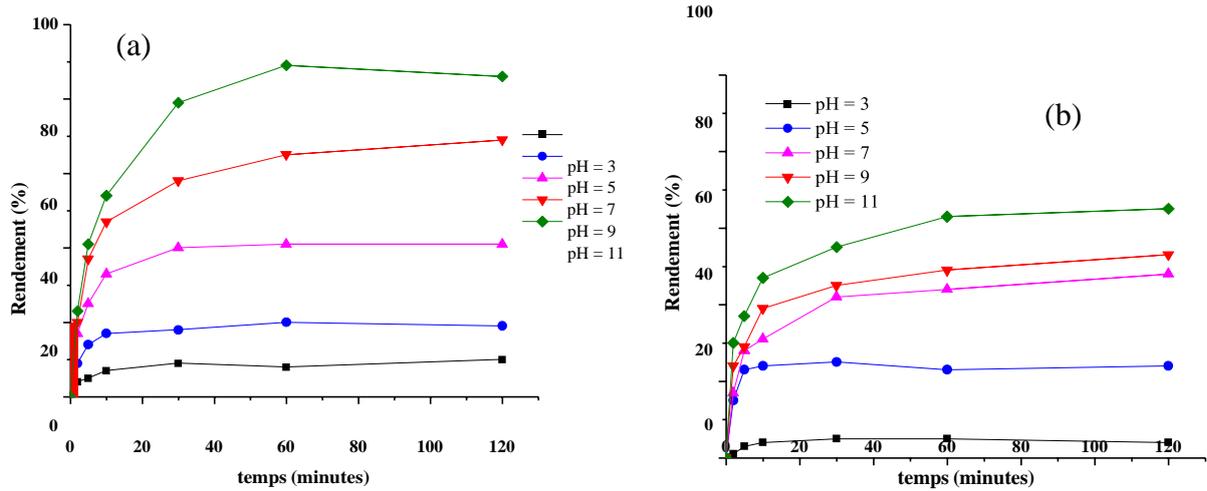
## 2.4. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux, et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'un soluté donné sur un adsorbant précis est indispensable.

Pour l'étude de l'influence du pH sur le taux d'adsorption du Nickel et Cobalt, les mêmes conditions opératoires ont été maintenues à l'exception du pH des solutions en ions métallique à 10 ppm qui varie de 3 à 11 par ajustement avec la solution de HCL et NaOH à 0,1 N. La variation du taux d'adsorption mesuré pendant 120 minutes pour chaque valeur du pH est représentée sur la **Figure 18**.

Les résultats obtenus (Figure 18) montrent que la quantité adsorbée en  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  par l'adsorbant FAT est d'autant plus importante dans un milieu basique. En effet, le taux d'adsorption augmente avec le pH pour atteindre un optimum à pH 11. Ce résultat conforte ceux obtenus avec les valeurs de pH d'équilibre et  $pH_{pzc}$ .

En solution aqueuse, les ions métalliques sont la forme cationique et leurs adsorptions sur le matériau FAT dépend essentiellement de la charge superficielle de celle-ci. En effet, elle est influencée par les équilibres acido-basiques des groupements en surface pouvant être neutre et ionisé (fonction OH). Cependant, lorsque le  $pH \leq pH_{pzc}$  de l'adsorbant étudié ( $pH_{pzc} = 9,9$ ), la surface de l'adsorbant est chargée négativement ce qui favoriserait l'attraction entre l'adsorbant (FAT) et l'adsorbat (cations métalliques). Par contre, lorsque le  $pH \geq pH_{pzc}$  de l'adsorbant, la surface est chargée positivement créant une répulsion entre FAT et les ions  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  est par conséquent une diminution du taux d'adsorption des polluants [4]. De plus lorsque le milieu est fortement acide une compétition des protons  $H^+$  avec le polluant peut avoir lieu entraînant ainsi une diminution du taux d'adsorption [4].



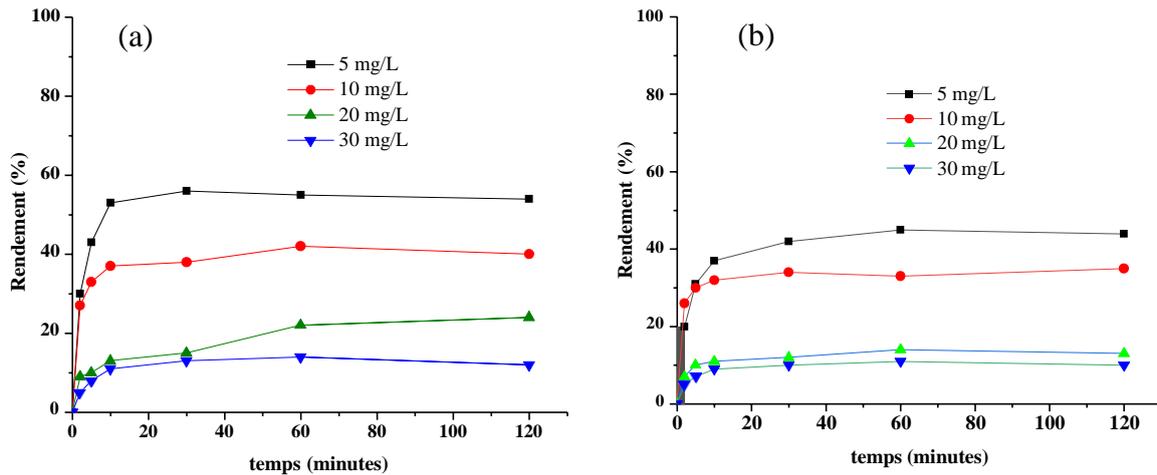
**Figure 18** : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> (a) et Co<sup>2+</sup> (b).

## 2.5. Influence de la concentration du polluant

Cette étude est menée afin de déterminer les quantités de Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup> fixées par l'adsorbât depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre. Toutes les conditions opératoires sont conservées constantes à l'exception de la variation de la concentration initiale du polluant de 5 à 30 mg/L.

Les résultats obtenus représentés sur la **Figure 19** révèlent que le taux d'adsorption diminue au fil du temps avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution. Ce comportement peut être expliqué par une saturation de plus en plus importante des pores présents sur la surface de l'adsorbant FAT et/ou lié au phénomène de désorption.

Par ailleurs, pour de faibles concentrations (< 10 mg/L), le taux d'adsorption augmente rapidement avec la teneur initiale en adsorbât. Cette augmentation de la capacité d'adsorption serait probablement liée à la présence d'une quantité importante de molécules d'adsorbât, induisant une accélération dans la vitesse de diffusion des molécules vers les sites actifs de l'adsorbant. Cependant, à partir d'une teneur de 10 mg/L, le rendement d'adsorption décroît, impliquant l'existence du phénomène de désorption probablement provoqué par l'effet d'agglomération des molécules en solution qui fait affaiblir ainsi l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbât et/ou à une saturation des pores présents à la surface de FAT.

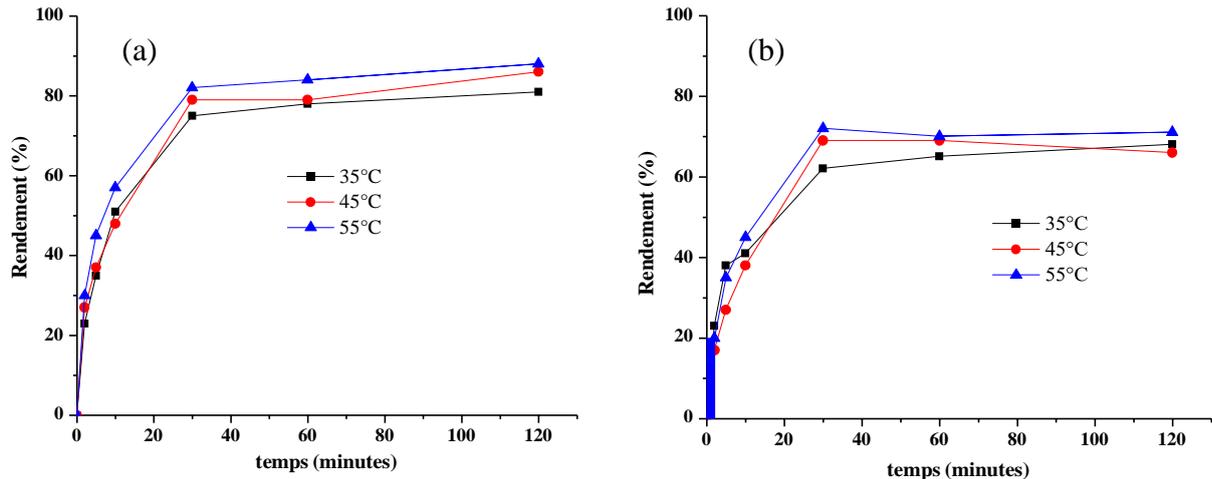


**Figure 19** : Effet de la concentration initiale des polluants métalliques Ni<sup>2+</sup> (a) et Co<sup>2+</sup> (b) sur le processus d'adsorption sur FAT

## 2.6. L'effet de la température

L'effet de la température sur la capacité de rétention de FAT a été également étudié, pour les mêmes polluants métalliques. A ce fait trois températures ont été sélectionnées 35, 45 et 55°C, avec une concentration initiale de 10 mg/L en polluant.

Au regard des résultats reportés sur la **Figure 20**, il ressort qu'une augmentation de la température de réaction induit un faible changement dans le processus d'adsorption des polluants. En effet, le taux d'adsorption passe de 75% à 80% pour Ni<sup>2+</sup> et de 60% à 65% pour Co<sup>2+</sup> lorsque la température passe respectivement de 35°C à 55°C. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'élévation de la température favoriserait le transfert des cations vers la surface solide.



**Figure 20** : Effet de la température de réaction sur le processus d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> (a) et Co<sup>2+</sup> (b) sur le matériau FAT

### 3. Les isothermes d'adsorption

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales ( $C_0 = 5$  à  $30$  mg/L) et identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption des ions métallique Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> sur les feuilles du goyavier activée thermiquement (FAT), trois modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir le modèle de Freundlich, Langmuir et Temkin.

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (**Figure 21**) représentant les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il ressort que le mécanisme de rétention des ions Co<sup>2+</sup> s'apparente bien avec l'isotherme de Freundlich avec un facteur de corrélation le plus élevé, par rapport à leurs homologues Langmuir et Temkin. Ainsi et selon la théorie de Freundlich, il est possible d'avoir une formation de plus d'une monocouche d'adsorption à la surface de l'adsorbant avec une présence possible de sites actifs hétérogènes et des énergies de fixation différentes. Quand au mécanisme de rétention des ions de Ni<sup>2+</sup> il semblerait qu'il soit représenté par l'isotherme de Langmuir, au vu de la valeur élevée du coefficient de corrélation pour la gamme des concentrations étudiées, ainsi le modèle de Langmuir décrit bien le processus d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur FAT.

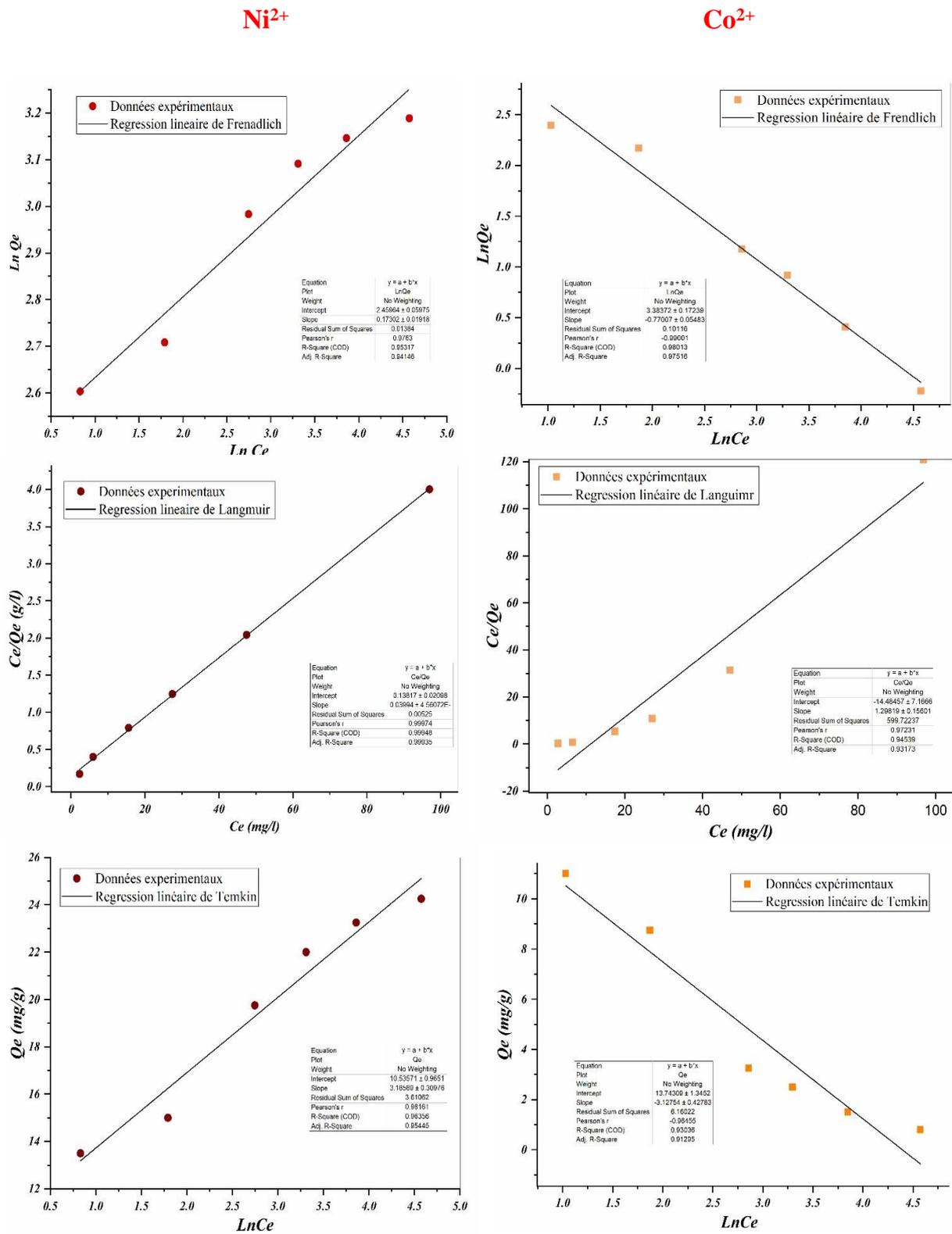


Figure 21. Linéarisation des isothermes d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> sur le matériau FAT.

#### 4. Etude cinétique

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des trois modèles les plus courants discutés précédemment dans le chapitre II (synthèse bibliographique) à savoir modèle pseudo premier ordre, modèle pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intra-moléculaire.

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur la **Figure 22** et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques de rétention des ions métallique étudiés dans nos conditions opératoires sont mieux décrites par le modèle de pseudo second ordre que les deux autres modèles avec un facteur de corrélation de l'ordre de 0,99. Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration des ions sur la surface des adsorbants en conformité avec une nature d'une chimisorption. Dans ce cas il est très probable que les cations métalliques  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  puissent s'adsorber au niveau de la couche interne de l'adsorbant FAT.

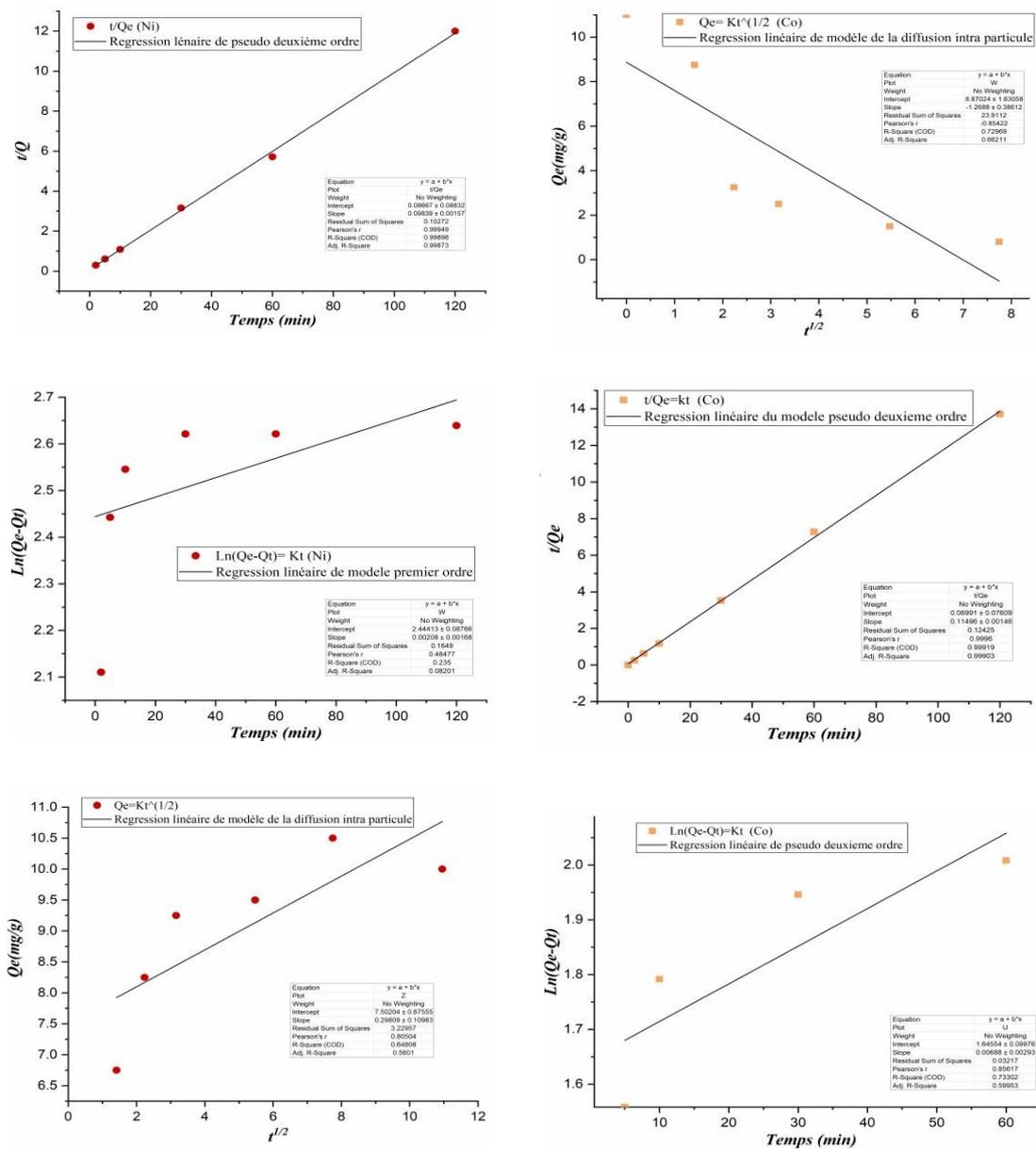


Figure 21. Représentation graphique des modèles cinétique d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> sur l'adsorbant FAT.

---

**Références bibliographiques**

- [1] Y. Yuan, Z. An, R. Zhang, X. Wei, and B. Lai, “Efficiencies and mechanisms of heavy metals adsorption on waste leather-derived high-nitrogen activated carbon,” *J. Clean. Prod.*, vol. 293, p. 126215, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126215.
- [2] O. A. Ekpete, F. Kpee, J. C. Amadi, and R. B. Rotimi, “Adsorption of Chromium(VI) and Zinc(II) Ions on the Skin of Orange Peels (*Citrus sinensis*),” *J. Nepal Chem. Soc.*, vol. 26, no. Vi, pp. 31–39, 1970, doi: 10.3126/jncs.v26i0.3628.
- [3] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 616–645, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.
- [4] H. Es-sahbany, R. Hsissou, M. L. El Hachimi, M. Allaoui, S. Nkhili, and M. S. Elyoubi, “Materials Today : Proceedings Investigation of the adsorption of heavy metals ( Cu , Co , Ni and Pb ) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent ( Sale-Morocco ),” *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 7290–7298, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.1100.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un bio adsorbant à partir des feuilles de goyavier par différents procédés d'activation à savoir chimique et thermique. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants inorganiques par cette matrice en solution aqueuse, et afin de bien mener ce travail une étude bibliographique a été effectuée préalablement concernant les performances des adsorbants de source végétale pour l'élimination des métaux lourds en phase aqueuse.

Par le biais de la caractérisation physico-chimique, les résultats révèlent la différence entre le traitement chimique et le traitement thermique, du fait que la caractérisation des feuilles du goyavier à l'état brut a montré l'existence des fonctions OH, ainsi qu'une surface à caractère basique. Le traitement chimique par l'acide semble neutraliser les fonctions OH et par conséquent semblerait affecter l'efficacité d'adsorption des polluants sur cette matrice végétale activée chimiquement (FAC) contrairement à son homologue traité thermiquement (FAC). Ce dernier permet d'obtenir un adsorbant avec une capacité d'adsorption intéressante.

D'autre part, l'étude paramétrique d'adsorption des métaux lourds comme le Nickel et le Cobalt par FAT permet de mieux comprendre le comportement de cette matrice dans le procédé d'adsorption des polluants inorganiques via les isothermes d'adsorption et les modèles cinétiques qui contrôlent les mécanismes de rétention. Les résultats ont montré que le pH influe sur l'efficacité d'adsorption de polluant et cela a été expliqué par  $pH_{pzc}$  et le pH à l'équilibre. Quand à l'étude cinétique, elle a montré une rétention rapide des polluants et que l'équilibre est atteint au bout de 10 à 20 minutes. De plus, les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo second ordre. Ceci a été confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle. L'isotherme de Langmuir semble bien décrire le processus de rétention du Nickel par contre pour le Cobalt le mécanisme est porté par le modèle Freundlich.

## Perspectives

Ce travail ouvre la voie à de nombreuses perspectives dont voici quelques-unes :

- ❖ Etablir une caractérisation plus approfondie de la matrice végétale tel une analyse de la morphologie par MEB/MET, identification des éléments présents par FRX, évaluer la surface spécifique et la porosité par BET et recherche des sites acide ou basique via l'adsorption de la pyridine suivie par infrarouge évaluer les autres plus profondément le biosorbant goyavier avec d'autres polluants
- ❖ Application du matériau végétal comme biosorbant dans la catalyse hétérogène comme support catalytique.
- ❖ Tester d'autres modalités de modification des matériaux.
- ❖ Tester ce matériau pour l'adsorption d'autres polluants organiques et/ou inorganiques.
- ❖ Utiliser deux ou plusieurs polluants afin de suivre l'interaction des différents polluants (cationique et anionique) sur les sites d'adsorption.