

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa
Département de Génie des Procédés et Environnement
Mémoire de projet de fin d'études Pour l'Obtention du Diplôme de
Master en Génie des Procédés
Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Elimination des métaux lourds par adsorption
sur un biomatériaux**

Présenté par

DERKAOUI Fatma

HAMZI Fouzia

Proposé et dirigé par

Dr : BENAISSA. F

2019/2020

ملخص

لهدف من هذا العمل هو تطوير مادة حيوية وهي عبارة عن نبع التمر للقضاء على المعادن الثقيلة الموجودة في المياه الملوثة بالامتزاز. تم استخدام ثلاثة معادن ثقيلة وهي النحاس والنيكل والكوبالت، وأظهر امتزاز المعادن الثقيلة على مسحوق سيقان التمر حركية سريعة نسبياً بزمن توازن 50 دقيقة للنحاس والكوبالت. و40 دقيقة للنيكل بمعدلات إزالة 65% للنحاس و48% للكوبالت و25% للنيكل. تم تسجيل هذه المعدلات عند الأس الهيدروجيني التالي: pH = 4.78، pH = 6.43، pH = 7.88 للنحاس والنيكل والكوبالت على التوالي.

الكلمات المفتاحية: مادة بيولوجية، ساق تمر، معادن ثقيلة، امتزاز

Résumé

Le but de ce travail est de valoriser un biomatériau qui est les tiges de dattes pour éliminer les métaux lourds existant dans les eaux pollués par adsorption. Trois métaux lourds ont été utilisés à savoir le cuivre, le nickel et le cobalt. L'adsorption des métaux lourds sur la poudre des tiges dattes a montré une cinétique relativement rapide avec un temps d'équilibre de 50 minutes pour le cuivre et le cobalt, et 40 minutes pour le nickel avec des taux de d'élimination de 65 % pour le cuivre, 48 % pour le cobalt et 25 % pour le nickel. Ces taux ont été enregistrés au pH suivant : pH=4.78, pH=6.43, pH=7.88 pour le cuivre le nickel et le cobalt respectivement.

Mots clés: Biomatériau, Tige de datte, Métaux lourds, Adsorption

Abstract

The aim of this work is to develop a biomaterial which is the date stems to eliminate the heavy metals existing in water polluted by adsorption. Three heavy metals were used copper, nickel and cobalt. The adsorption of heavy metals on the powder of date stems showed relatively rapid kinetics with an equilibrium time of 50 minutes for copper and cobalt, and 40 minutes for nickel with removal rates of 65% for copper, 48% for cobalt and 25% for nickel. These rates were recorded at the following pH: pH = 4.78, pH = 6.43, pH = 7.88 for copper, nickel and cobalt respectively.

Keywords: Biomaterial, Date Stem, Heavy Metals, Adsorption

Remerciement



*Je remercie **Allah tout-Puissant** qui m'a donné la grâce de la raison, de la religion et de la santé pour terminer ce travail.*

*Aussi, dans la loyauté, l'appréciation et la reconnaissance de ma gratitude, j'adresse mes sincères remerciements à ces personnes sincères qui n'ont ménagé aucun effort pour nous aider dans le domaine de la recherche scientifique, en particulier le professeur distingué. **M^{me} Benaissa Faiza** pour cette étude et celle qui a le mérite de nous guider et de nous aider dans la compilation du matériel de recherche, que Allah la récompense tous Bien.*

*Je remercie aussi l'équipe du Hall technologie de l'université de Médéa et toute l'équipe de laboratoire d'analyse physico-chimique surtout **M^{lle}. Benhaoua Meriem** pour son aide constant. Que dis-je de ce personnage merveilleux, car les mots et les phrases ne lui donneront rien de son droit, ni une petite part sur la patience, la gentillesse et les connaissances qu'elle m'a données.*

Je tiens à remercier vivement les membres de jury d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.

Dédicaces

*À mes très chers parents, qui m'ont donné leur santé, leur temps
et leur vie pour mon éducation, en ouvrant portes du succès et
de la protection.*

À mes petits princesses et princes

À chers cousines

À toute la famille DERKAOUI et FEGOULE

À mes professeur surtout institutrice Laaoni Lgaothe

À Mes confidentes

Hamidi Amina, Abdelaoui Ahlame et Sara,

Belkhairat Saida et Nassima

Selema hoda

Fatima



Dédicaces

*Je tien d'abord à dédier ce travail à ma mère et mon père
qui m'ont poussé vers la réussite
qui m'ont soutenu et encourager, leur compréhension leur
conseils je n'aurai pas réussi
mari DJamal qui a joué un rôle en m'encourageant et en me
remontant le moral tout au long de ce travail.*

À mes chéries sœurs : Nadjat, Amina, F Zahra

À mes princesses Djamila

À mes frères : Abd karim, Abd razak

À toute la famille HAMZI et OUGRID

À Mes confidentes

*Ouafaa, Sara, Djamila, Saliha, Lamiya, Lubna, Basma, Enas,
Noha, Bushra, Abdullah et tous les amis*

FOUZIA



Sommaire

RESUME

REMERCIEMENTS

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE D'ABREVIATION

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I: Métaux lourds

I.1. Introduction 3

I.2. Définition 3

I.3. Origine des métaux lourds dans l'environnement..... 3

I.3.1. Les sources naturelles 3

I.3.2. Les sources anthropiques 3

I.4. Toxicité des métaux lourds 5

I.4.1. Nickel 6

I.4.2. Le Cuivre..... 6

I.4.2.1. Origine des contaminations..... 6

I.4.2.2. Propriétés chimiques 7

I.4.3. Le cobalt..... 7

I.4.3.1. Propriétés chimiques 8

I.5. Pollution par les métaux lourds..... 8

I.5.1. Effet des métaux lourds sur la santé..... 8

I.5.2. Effet des métaux lourds sur l'environnement 9

I.6. Conclusion..... 10

Chapitre II: Adsorption

II.1. Introduction..... 11

II.2. Définition de l'adsorption..... 11

II.3. Types d'adsorptions..... 11

II.3.1. Adsorption physique	11
II.3.2. Adsorption chimique	12
II.4.Applications	13
II.5.Description du mécanisme d'adsorption.....	14
II.5.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	15
II.5.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	15
II.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	15
II.5.4. Rétention hydrophobe.....	15
II.6. Cinétique de l'adsorption	16
II.7. Modélisation de l'adsorption	18
II.7.1 Modèle de Langmuir.....	18
II.7.2 Modèle de Freundlich	19
II.8.Adsorbants	19
II.8.1.Différents types d'adsorbants	19
II.8.1.1. Les zéolithes	19
II.8.1.2. Les gels de silice	19
II.8.1.3. Les alumines activées	20
II.8.1.4. Les argiles activées	20
II.8.1.5. Les charbons actifs.....	20
II.9.Conclusion	21

Chapitre III: Biomatériaux

III.1. Introduction	22
III.2.Définition du palmier dattier	22
III.3.Échantillonnage et présentation du matériau étudié : Tiges de dattes.....	23
III.4.Composition chimique tiges de dattes	23
III.4.1.La Cellulose.....	24
III.4.2.L'hémicellulose	25
III.4.3.La lignine.....	26

Chapitre IV: Partie expérimentale

IV.1 Introduction	27
IV.2. Préparation et caractérisation des tiges de palmiers.....	27
VI.2.1. Préparation des tiges de dattes	27

IV.2.2. Préparation de la poudre des tiges.....	28
IV.3. Caractérisation des tiges de dattes.....	28
IV.3. 1.Analyse granulométrique	28
IV.3.2.Mesure de pH.....	29
IV.3.3.Mesure de conductivité	30
IV.3.4.Taux d'humidité	30
IV.4. Préparation des solutions des métaux lourds et appareils de mesure.....	30
IV.4.1. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible	32
IV.4.2. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible	32
IV.4.3. Détermination de la longueur d'onde maximale	33
IV.4.4 .Etablissement de la courbe d'étalonnage	33
IV.5.Résultats et discussions	35
IV.5.1. Caractérisation physico-chimique de la poudre de tiges des dattes	36
IV.5.2. Adsorption des métaux lourds sur la poudre des tiges de dattes.....	36
IV.5.2.1.Effet du temps de contact	36
IV.5.2.2. Effet du pH.....	37
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	40

LISTE D'ABREVIATION

A : Absorbance.

A' : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

CoCl₂: Chlorure de cobalt

Cte : Constante.

CuSO₄: Sulfate de cuivre

HCl: Acide chlorhydrique

Kf : Constante de freundlich.

N: La normalité

NaOH: Hydroxyde de sodium

NiSO₄ :Sulfate de nickel

pH : Potentiel hydrogène.

PTD : Poudre de tige des dattes

R : Le rendement de décoloration.

TD:Tige de datte

UV : Ultraviolet.

LISTE DES SYMBOLES

α : Coefficient d'adsorption.

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant (L/mg).

C : Concentration (mg/l).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l).

$H\%$: Le rapport de la masse

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon monocouche (mg/g).

L : Epaisseur de la cellule optique .

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g)

S : surface (cm²).

T : Température (C°).

t : temps (min).

V : Volume de solution (substrat) (L).

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.	14
Figure II.2 : Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur du charbon actif.....	17
Figure II.3. Charbon actif	20
Figure III.1.: Présentation schématique d'un palmier dattier	23
Figure III.2. Représentation schématique de tige de datte.....	24
Figure III.3. Représentation schématique d'une chaîne de cellulose	25
Figure III.4. Structures des hémicelluloses : (1), (2) exemples de fragments xylanes et	25
Figure III.5. Structure chimique des unités précurseurs de la lignine	26
Figure IV.1 : Les tiges de dattes après lavage et séchage.	27
Figure IV.2. Etuve.....	28
Figure IV.3. Broyage au mortier.	28
Figure IV.4. Les tamis.....	29
Figure IV.5. Les tiges de datte en poudre obtenue après tamisage.....	29
Figure IV.6. pH- mètre.	29
Figure IV.7. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240.....	32
Figure IV.8. Courbe d'étalonnage de sulfate de cuivre à λ_{max}	34
Figure IV.9. Courbe d'étalonnage de sulfate de nickel à λ_{max}	34
Figure IV.10. Courbe d'étalonnage de Chlorure de cobalt à λ_{max}	35
Figure IV.11. L'effet du temps de contact sur l'adsorption métaux lourds sur la poudre de TD ($C_0 = 10$ g/L, pH initial ($CuSO_4=4.78$, $NiSO_4 =7.88$, $CoCl_2=6.43$)).....	36
Figure IV.12 : Effet du pH initial sur l'adsorption des métaux lourds sur les tiges de dattes. ($C_0 =10$ g/L et $m= 0.1$ g de TD).....	37

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	4
Tableau I.1: Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité.	5
Tableau I.3 Propriétés chimiques du cuivre.	7
Tableau I.4 Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt.....	8
Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	13
Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de Le sulfate de cuivre.	30
Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques de Chlorure de cobalt.....	31
Tableau IV.3: Caractéristiques physico-chimiques de Sulfate de nickel.	31
Tableau IV.4. Absorbance nm en fonction de la concentration de sulfate de cuivre..	33
Tableau IV.5. Absorbance nm en fonction de la concentration de sulfate de nickel. .	34
Tableau IV.6. Absorbance en fonction de la concentration de Chlorure de cobalt.....	35
Tableau IV.7. Caractérisation de TD.....	36

INTRODUCTION GENERALE

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...), et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes [1].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux, les noyaux de dattes ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption [2].

Notre travail de recherche a pour but la valorisation d'un déchet naturel lignocellulosique en l'occurrence les tiges de dattes comme biosorbant pour adsorber des métaux lourds contenus dans l'eau et de voir la performance de notre procédé de traitement en étudiant l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination des métaux lourds.

Ce mémoire comporte cinq chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution par les métaux lourds notamment; le nickel, le cobalt, le cuivre.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

- ✓ Le troisième chapitre décrit la biomasse végétale utilisée dans notre étude « Tiges de dattes », ces origines et ces propriétés physico chimiques.
- ✓ Le quatrième chapitre est basé sur la description des différentes méthodes expérimentales qui ont permis la réalisation pratique de cette étude et les résultats obtenus.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

I.1. Introduction

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations [3].

I.2. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : cuivre, nickel, cobalt, etc [4].

I.3. Origine des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène).

I.3.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma.

I.3.2. Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- ✓ Activités pétrochimiques;

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

Le tableau I.3 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [5].

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

Tableau I.2 : flux des métaux lourds dans l'environnement [5]

Eléments	Flux anthropogénique(1)	Flux naturel(2)	Rapport (1)/(2)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

I.4.Toxicité des métaux lourds

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les organismes vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. En d'autres termes, la pollution est une modification défavorable du milieu naturel, pouvant affecter l'homme et les végétaux. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème.

En effet, les micro-organismes occupent des positions clés dans les cycles des bioéléments. Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou 4 dont on ne connaît pas de propriété vitale pour au moins une catégorie d'organismes. En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes: un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres. Le tableau I.1 propose une liste non-exhaustive de métaux ayant une fonction spécifique pour les organismes vivants.

Certains métaux présentent la particularité d'être, pour les organismes vivants, à la fois essentielle mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal.

Tableau I.1: Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité [6].

	Métal	Propriétés connues
Métaux essentiels	Cr	Impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
	Cu	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
	Fe	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
	Ni	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO ₂
	Se	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
	Zn	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isomérases, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase, anhydrase carbonique, Cu-Zn superoxyde dismutase (et autres)
Métaux non essentiels	Pb; Cd; As, Sb; Ag; As; Sn; Hg;	

I.4.1. Nickel

Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, de pièces de monnaie, des catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles, d'accumulateurs Ni-Cd, des matériaux magnétiques, des colorants de céramiques et de verres [4].

I.4.2. Le Cuivre

Élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution.

I.4.2.1. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles.

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniacale sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout

dans l'industrie pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L).

I.4.2.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3 Propriétés chimiques du cuivre.

Numéro atomique	29
Masse atomique (g/mol)	63.546
Électronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595

I.4.3. Le cobalt

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche

I.4.3.1. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du plomb sont données dans le tableau ci-dessous [1]:

Tableau I.4 Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt.

Numéro atomique	27
Masse atomique (g.mol⁻¹)	58,9332
Masse volumique à 20°C (g.cm⁻³)	8,9
Température de Fusion (°C)	1495
Température d'ébullition (°C)	2900

I.5. Pollution par les métaux lourds

I.5.1. Effet des métaux lourds sur la santé

L'impact sur la santé des métaux lourds dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

* Symptômes neurologiques

- Fourmillement des mains.
- Léger tremblement des mains.

* Symptômes de la tête

- Dents qui bougent.
- Mauvaise haleine.
- Abscès buccaux.
- Vertiges.
- Sifflement dans les oreilles.

* Symptômes digestifs

- Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait.

- Coliques.

*** Autres symptômes**

- Nervosité

- Perte de confiance

- Perte de la mémoire immédiate

- Dépression

I.5.2. Effet des métaux lourds sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement d'identification les risques des métaux lourds dépendent de tests d'écotoxicité terrestres et aquatiques. Elles peuvent être bio accumulés dans les plantes et induire des perturbations au niveau de leur métabolisme. L'effet toxique varie selon le type de métal, la concentration dans la plante, le temps d'exposition, l'espèce végétale et la présence éventuelle d'autres éléments[7].

Les métaux lourds peuvent induire des effets négatifs sur la santé végétale en interférant avec plusieurs mécanismes : l'absorption des nutriments du sol, la photosynthèse, la germination, la division cellulaire et la croissance. Ces métaux provoquent également la diminution de la concentration en chlorophylle, ainsi qu'une baisse de la photosynthèse Les signes d'intoxication végétale aux métaux lourds ne sont pas toujours visibles, mais on peut parfois observer une réduction de la croissance et des taches à la surface des feuilles, voire des nécroses [7].

I.6.Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

En revanche il faut adapter les meilleurs moyens de traitement de l'eau contaminée par les métaux lourds, dont l'adsorption constitue une technologie prometteuse pour résoudre ce problème[8].

II.1.Introduction

L'adsorption résulte des forces moléculaires insaturées et déséquilibrées qui sont présentes sur chaque surface solide. Ainsi, lorsqu'une surface solide est mise en contact avec un liquide ou un gaz, il existe une interaction entre les champs de forces de la surface et celui du liquide ou du gaz. La surface solide a tendance à satisfaire ces forces résiduelles en attirant et en retenant à sa surface les molécules, atomes ou ions du gaz ou du liquide.

Il en résulte une concentration plus importante du gaz ou du liquide au voisinage immédiat de la surface solide que dans la phase gazeuse ou vapeur en vrac, malgré la nature du gaz ou de la vapeur.

Le processus par lequel cet excès de surface est provoqué est appelé adsorption. L'adsorption implique deux types de forces: les forces physiques qui peuvent être des moments dipolaires, les forces de polarisation, les forces de dispersion ou les interactions répulsives à courte portée et les forces chimiques qui sont des forces de valence résultant de la redistribution des électrons entre la surface solide et les atomes adsorbés [9].

II.2.Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de phase qui est largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). Il peut également être observé comme un processus naturel dans différents compartiments environnementaux. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement d'espèces chimiques à partir d'une phase fluide à la surface d'un liquide ou d'un solide. Dans le traitement de l'eau, l'adsorption s'est avérée être un processus d'élimination efficace pour une multiplicité de solutés. Ici, les molécules ou les ions sont éliminés de la solution aqueuse par adsorption sur des surfaces solides [10].

II.3.Types d'adsorptions

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces de Van Der Waals, ces forces mises en jeu se résument en:

- ✓ **Forces de dispersion de London**, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$.
- ✓ **Forces de Keesom**, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$.
- ✓ **Forces d'induction de Debye**, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.
- ✓ **Forces de répulsion**, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés.

Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important.

Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plus tard. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

I1.3.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

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.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [11].

PROPRIETES	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Température du Processus ◆ Liaison entre liquide et solide ◆ Effet à distance ◆ Energie ◆ Désorption ◆ Cinétique 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Relativement basse ◆ Physique, type Van Der Waals ◆ Adsorption en plusieurs couches ◆ Faible ◆ Facile ◆ Très rapide 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Plus élevée ◆ Chimique, type covalent ◆ Adsorption en monocouche ◆ Plus élevée ◆ Difficile ◆ Très lente

II.4.Applications

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

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité .

-La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz .
- Le raffinage des produits pétroliers et la catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [12].

II.5.Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- ❖ Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ❖ Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide est donné par la figure II. 1.

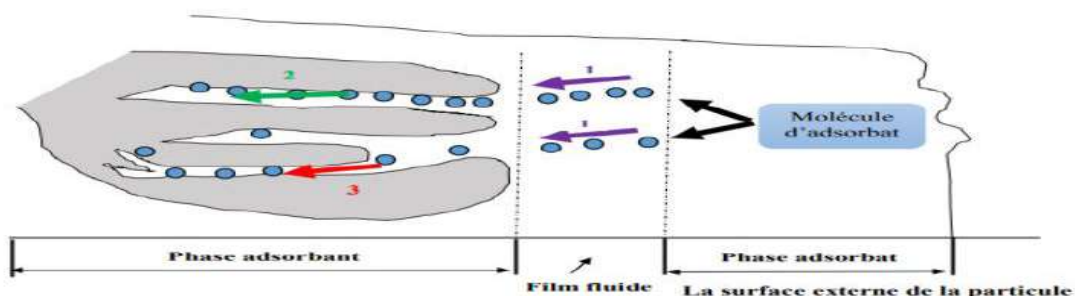


Figure II.1 Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain solide.
(1. diffusion externe ; 2. diffusion interne (dans les pores) ; 3. migration en surface)

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies (> 80 kJ/mol) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- Liaisons de faibles énergies (< 80 kJ/mol) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

II.5.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

II.5.2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

II.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

II.5.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du

support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels).

Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [1].

II.6. Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le transfert de masse de l'adsorbat, de l'atmosphère gazeuse vers la surface ou dans la masse de l'adsorbant, passe par les étapes suivantes :

- Transfert par convection ou par diffusion (selon que la phase du milieu ambiant est en mouvement ou au repos) dans le milieu du fluide ambiant (transfert de masse externe) ;
- Transfert par diffusion, dans la couche limite, entre la phase ambiante et la surface extérieure de l'adsorbant;
- Transfert par diffusion dans les pores de l'adsorbant (transfert de masse interne) ;
- Transfert interphasique à la surface du système adsorbat - adsorbant;
- Transfert par diffusion dans la couche limite solide de la surface de l'adsorbant;
- Transfert par diffusion dans la masse de l'adsorbant.

Les deux premières étapes dépendent des caractéristiques hydrodynamiques du système (type d'appareil, vitesse), les suivantes étant fonction des constantes physiques de l'adsorbat (spécialement le coefficient de diffusion), de la nature chimique et de l'état physique de l'adsorbant.

On considère d'habitude l'adsorption comme un processus qui atteint un équilibre presque instantanément, cette hypothèse se révélant satisfaisante dans de nombreux systèmes. Un équilibre long à réaliser caractérise normalement l'adsorption chimique, tandis que l'on considère une durée très brève comme la caractéristique propre de l'adsorption physique.

L'établissement de l'équilibre présente, en général, une dépendance exponentielle par rapport au temps, ce qui est la caractéristique des phénomènes du premier type.

La dernière étape est considérée comme extrêmement rapide et, si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire du gaz, nombre de Reynolds) auxquels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage

turbulent du gaz sur l'adsorbant. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

Les considérations théoriques au sujet de l'adsorption se limitent aux indications générales du fait de :

- L'absence d'une théorie unifiée satisfaisante, représentative des conditions expérimentales ;
- L'état inconnu de la surface de l'adsorbant ;
- L'absence d'une définition au sujet de la porosité, sans préciser le nombre, la forme et la grandeur des pores ;
- L'existence de très nombreux adsorbants qui conduisent à une multitude de variétés avec un comportement spécifique.

Pour toutes ces raisons, on fait appel à des notions et des règles pratiques. La capacité d'adsorption d'un solide adsorbant s'exprime par la quantité de matière adsorbée (en grammes) par gramme ou cm^3 d'adsorbant, elle varie avec la nature de l'adsorbant, avec la concentration ou la pression partielle de l'adsorbat en phase fluide et avec la température. La fixation d'un gaz ou vapeur croît fortement quand la température diminue.

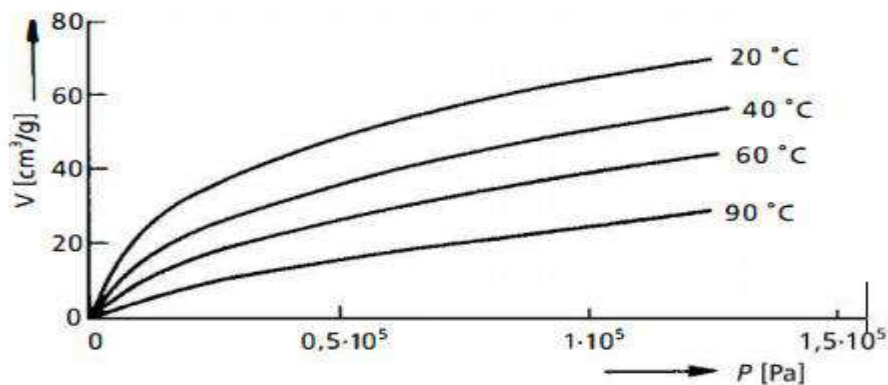


Figure II.2 : Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur du charbon actif.

Sur la figure II.2, on peut remarquer l'influence de la température sur la capacité d'adsorption de l'éthylène par le charbon actif on distingue :

- une capacité d'adsorption statique, lorsque l'adsorbant se trouve en contact avec le gaz (ou liquide) stationnaire et ayant une certaine concentration;
- une capacité d'adsorption dynamique, lorsque l'adsorbant est soumis à un flux continu de fluide à adsorber. Dans ce cas, l'adsorption est dite saturée au moment où des traces d'adsorbat sont relevées dans le courant à la sortie du lit d'adsorbant. Généralement inférieure à la capacité d'adsorption statique, la capacité d'adsorption dynamique varie de 60 ou

70 o/o, pour un appareil travaillant avec gel de silice, à 85 ou 90 % pour l'adsorbant industriel à charbon actif { adsorption est sélective, étant donné qu'un certain solide adsorbant manifeste une préférence pour un ou plusieurs composants d'un mélange. Par exemple, le gel de silice adsorbe facilement les vapeurs d'eau d'un mélange gazeux, tandis que le charbon actif n'est pas efficace.

Il faut aussi souligner qu'une substance remplace une substance adsorbée antérieurement, si pour cette dernière, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est plus faible.

Les composants chimiques appartenant à une série homologue sont adsorbés dans des quantités variant directement avec la masse moléculaire.

L'adsorption étant un phénomène réversible, lorsqu'un gaz (ou vapeur) a été adsorbé par le solide, tout ou une partie des matières adsorbées peuvent être désorbées, ce qui a pour effet de régénérer l'adsorbant. La régénération est une opération complexe, faisant appel à des équipements coûteux. C'est pourquoi on ne l'envisagera que pour des installations très importantes. Assez souvent, au moment où l'adsorbant est saturé ou partiellement colmaté, on se contente de le remplacer.[13]

II.7. Modélisation de l'adsorption

Parmi les modèles les plus simples on cite ceux de Langmuir et de Freundlich.

II.7.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918, est basé sur les hypothèses suivantes :

La formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, L'existence de sites définis d'adsorption, La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption). L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{qm \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

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

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/L).

qm : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b: Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg). Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot qm} + \frac{C_e}{qm} \quad (\text{II.2})$$

II.7.2 Modèle de Freundlich

C'est le modèle (1909) le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = k \cdot C_e^n \quad (\text{II.3})$$

Où : K (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de cette équation en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permette de déterminer K et n [14].

II.8. Adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [12].

II.8.1. Différents types d'adsorbants

Les adsorbants qui ont une surface spécifique importante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. A l'échelle industriel les adsorbants possèdent des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, et qui peuvent atteindre parfois quelques milliers de m^2/g . Les adsorbants les plus abondants industriellement sont: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines et les argiles activées.

II.8.1.1. Les zéolithes

Appartiennent à la famille des alumino-silicates cristallines microporeux de formule générale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$, où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe deux types de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

II.8.1.2. Les gels de silice

Les gels de silice ont obtenus à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en solution aqueuse, préparé par acidification d'un silicate de sodium. Le gel de silice sous forme des grains est poreux et la taille des grains liée fortement à la méthode de préparation utilisée. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. La forte polarité du gel de silice résulte des groupements (Si-OH) présentant et qui

conduisent à des liaisons hydrogènes. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux qui sont très hydrophiles, et les macroporeux, qui diffèrent entre eux par leur taille des pores.

II.8.1.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont des composés amorphes et hydrophiles, préparés par la thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et qui conduit à la formation de Al_2O_3 , $0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Elles ont une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est entourée par des groupements Al-OH , dont l'adsorption est achevée par les liaisons hydrogènes.

II.8.1.4. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates dont leur formule est similaire à celle des zéolithes, mais de structure cristalline dissemblable. Ces produits naturels ont un intérêt important notamment pour effectuer le séchage.

II.8.1.5. Les charbons actifs



Figure II.3. Charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux constituent principalement de matière carbonée, préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, afin d'aboutir un charbon de bois qui sera oxydé par la suite utilisant la vapeur d'eau pour obtenir une structure microporeuse. Plusieurs qualités de charbons actifs se trouvent, suivant le précurseur et les conditions de traitement, parmi eux il y a des charbons actifs chimiques, parce qu'ils sont actives à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants comme l'acide phosphorique ou chlorure de zinc.

Les charbons actifs sont des organophiles amorphes ne présentent pas une structure régulière et qui se traduit par une distribution continue de taille de pores [15].

II.9.Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption [16]. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi les adsorbants les plus répondus.

III.1. Introduction

Les biomatériaux sont essentiellement très utilisés dans le domaine de la médecine et avec le développement de la science, ils sont devenues l'un des éléments les plus étudiés dans le domaine de la chimie surtout pour le traitement des eaux [17].

Les matériaux issus de l'entretien périodique des palmiers dattiers présentent des caractéristiques thermiques comparables à des produits finis industrialisés. En effet, une étude effectuée sur le tronc d'arbre de palmier dattier montre une conductibilité thermique comparable à celle des panneaux de polystyrène largement utilisé dans les systèmes d'isolation thermique des bâtiments à usage d'habitation [18]

III.2. Définition du palmier dattier

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera*) est aussi appelé plus simplement dattier. Le dattier est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées. Il donne de célèbres fruits qui font les beaux jours de l'Afrique du Nord et des oasis sahariennes. Le palmier dattier vit selon l'adage populaire "les pieds dans l'eau et la tête au soleil". Pouvant atteindre de 15 à 30 m de haut, il constitue la strate arborée et permet d'ombrager les arbres fruitiers et les potagers placés sous sa dominance. Le tronc du dattier, cylindrique, porte le stipe (emboîtement de graines foliaires coriaces) et se termine par une couronne de palmes [19].

Description

Le palmier dattier est typiquement cultivé dans les oasis sahariennes. Celui originaire d'Afrique du Nord, est amplement cultivé de l'Arabie jusqu'au Golfe Persique, où il forme la végétation caractéristique des oasis. Il est cultivé en outre aux Canaries, dans la Méditerranée septentrionale et dans la partie méridionale des Etats-Unis. C'est une plante sensible au froid, qui pousse sur des terrains de n'importe quelle nature, pourvu qu'ils soient fertiles et bien drainés. Dans les régions à climat doux, il est cultivé en plein air, en position ensoleillée, utilisé surtout comme plante ornementale pour son allure élancée et son feuillage.

Palmes : Les palmes sont les feuilles du palmier constitués de rachis le long duquel sont déposés des folioles. Elles sont longues de 4 à 7 mètres.

Les feuilles âgées peuvent rester contre le stipe quelques mois voire plusieurs années avant de omber. L'ensemble des feuilles au sommet du stipe est appelé couronne ; elle peut faire de 6 à 10 mètres d'envergure.

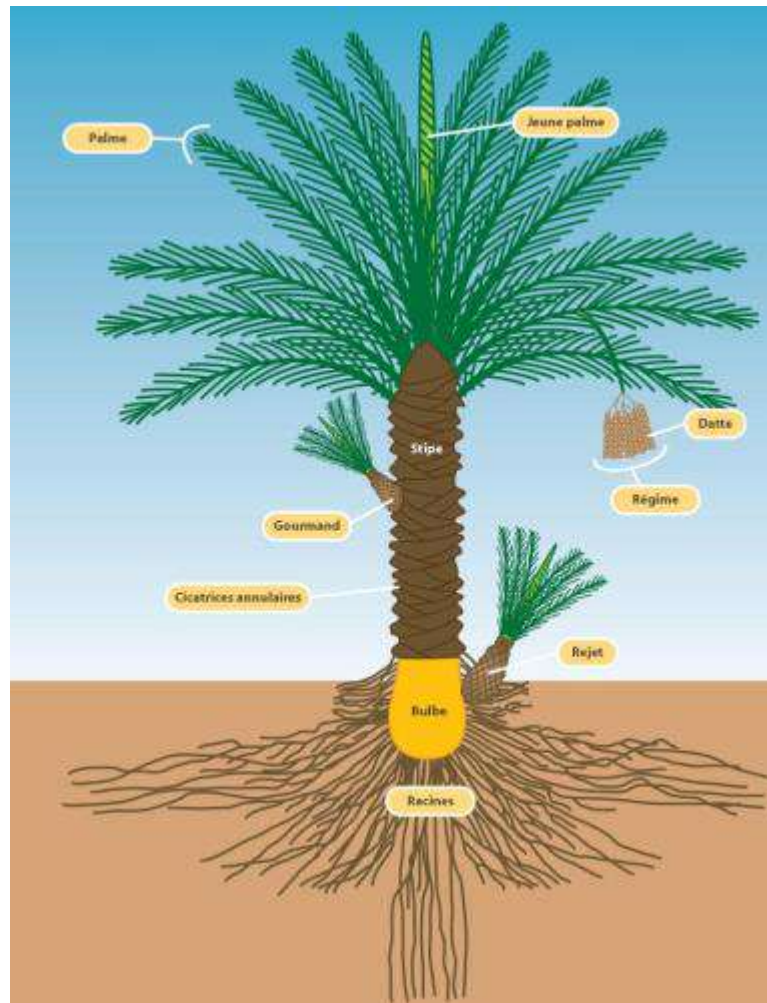


Figure III.1. Présentation schématique d'un palmier dattier [20]

III.3.Échantillonnage et présentation du matériau étudié : Tiges de dattes

Dans cette étude, les tiges de dattes qui sont des déchets d'origine agricole sous forme solide, ont été collectées dans la région d'El-Oued. L'Algérie dispose d'une richesse importante en matière de palmiers dattier : 18.6 millions de palmiers dattiers qui lui permettent d'être classé cinquième au monde. L'entretien annuel des palmiers dattiers produit un gisement renouvelable estimé à 200 000 tonnes de déchet renouvelable constitué essentiellement de palmes sèches[21].

III.4.Composition chimique tiges de dattes

Matière organique, est composée de trois polymères principaux, la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ces constituants se trouvent étroitement emmêlés dans les parois cellulaires représente les interactions entre les différents constituants chimiques dans une tige de datte.

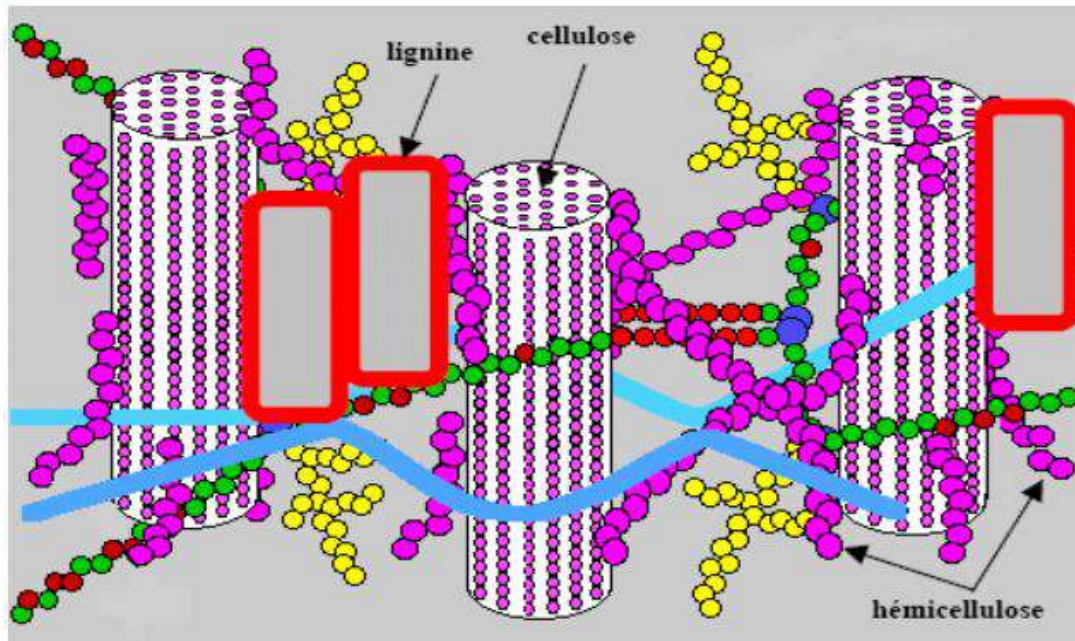


Figure III.2. Représentation schématique de tige de datte.

La cellulose est concentrée à l'intérieur de la tige de datte que la lignine et les hémicelluloses constituent les parois extérieures. La jonction inter-tige est assurée principalement par la lignine.

L'analyse chimique permet de différencier le tige de datte de résineux, qui est plus riche en lignine, du tige de datte de feuillus, possédant plus de carbohydrates et de composés extractibles. En moyenne, la proportion des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente 95 % du matériau tige de datte ; 40 à 50 % pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30 % pour les hémicelluloses .

III.4.1. La Cellulose

La cellulose est un biopolymère linéaire de très haut degré de polymérisation supérieur à 1500. Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons β (1-4) glucosidiques. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose (figure III.3)

Les macromolécules de la cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. La chaîne de cellulose n'est pas plane et elle offre des possibilités de liaisons d'une part, intra-chaînes entre maillons successifs et d'autre part, inter-

chaînes tout au long du biopolymère. Elle se trouve dans les proportions de 40 à 42 % chez les résineux et de 35 à 40 % chez les feuillus[22].

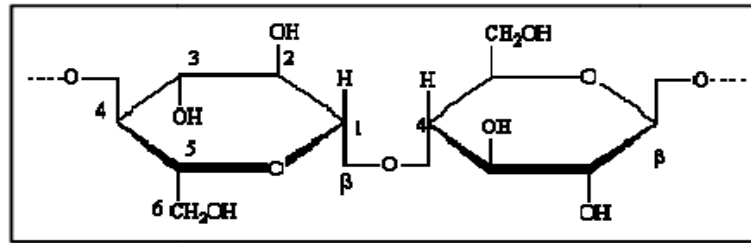


Figure III.3. Représentation schématique d'une chaîne de cellulose [23].

III.4.2.L'hémicellulose

On désigne par le terme d'hémicellulose des constituants des végétaux on fait très différents de la cellulose, ce sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motif xylose (qui est un aldopentose), galactose ou glucose et mannose. Les hémicellulose accompagnent constamment la cellulose la constitution des tissus végétaux lignifiés, comme le bois. [24]

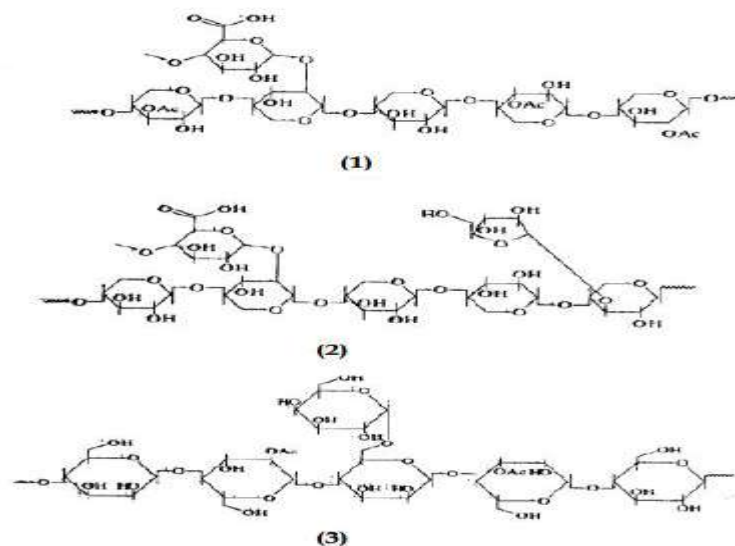


Figure III.4. Structures des hémicelluloses : (1), (2) exemples de fragments xylanes et (3) exemple de galactomannanes [20].

III.4.3. La lignine

Composé majoritaire du bois, la lignine est un polymère naturel insoluble dans l'eau. Elle est constituée de radicaux phénoliques et est considérée comme le squelette du bois. La structure moléculaire de la lignine n'est pas encore bien définie et sa constitution chimique diffère suivant les espèces et pour le même végétal. présente quelques monomères de la lignine[25].

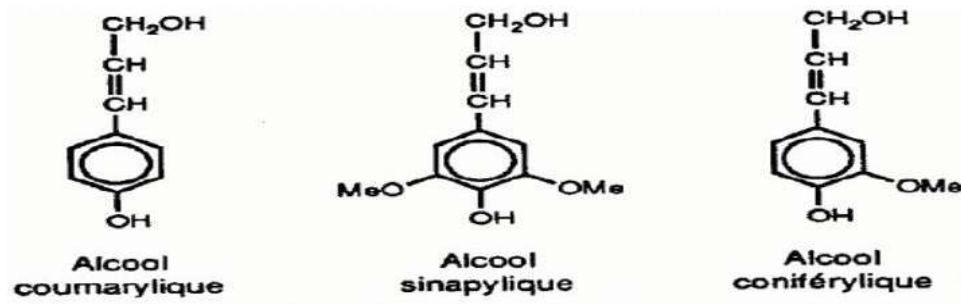


Figure III.5. Structure chimique des unités précurseurs de la lignine [22].

IV.1 Introduction

L'objectif de cette étude est d'utiliser les résidus naturels (biomatériau) pour éliminer les métaux lourds existant dans l'eau par un procédé d'adsorption. Il s'agit des tiges de dattes, une biomasse naturelle qui provient de la gamme des produits lignocellulosiques, abondante et peu coûteuse ce qui offre une alternative aux matériaux classiques.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans laboratoire d'analyse physico-chimique et le laboratoire de génie civil sis au niveau du Hall de technologie de l'université Yahia Fares de Médéa.

IV.2. Préparation et caractérisation des tiges de palmiers

Avant de procéder aux essais d'adsorption, nous avons procédé à la préparation et la caractérisation des tiges de dattes afin de mieux comprendre les caractéristiques physico-chimique et structurales de ce biomatériau.

VI.2.1. Préparation des tiges de dattes

Les tiges de dattes ont été coupées en petits morceaux et bien lavées avec de l'eau distillée puis séchées à l'étuve à 105 degrés pendant 24 heures.



Figure IV.1 : Les tiges de dattes après lavage et séchage.



Figure IV.2.Etuve

IV.2.2. Préparation de la poudre des tiges

Afin d'obtenir la poudre de tiges de dattes, une quantité importante de cette substance a été moulue par mortier, donnant des grains de petite taille.



Figure IV.3.Broyage au mortier.

IV.3. Caractérisation des tiges de dattes

Identifier les propriétés chimiques, physiques et structurales de ce matériau, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption échange ou autres.

IV.3. 1.Analyse granulométrique

Le but de l'étude sur la taille du grain est de déterminer la taille de différentes particules d'une matière solide.

La distribution de la taille des particules de TD a été déterminée à l'aide d'un tamis de différents diamètres et la plus petite est 0.1mm



Figure IV.4. Les tamis.



Figure IV.5. Les tiges de dattes en poudre obtenue après tamisage.

IV.3.2.Mesure de pH

Le pH est mesuré avec un pH- mètre dans de 0.2 g de TD avec 50 ml d'eau distillée préalablement



Figure IV.6. pH- mètre.

IV.3. 3.Mesure de conductivité

La conductivité est mesurée par l'immersion de 0.1 g de TD dans 50 ml d'eau distillée.

IV.3. 4.Taux d'humidité

Le rapport de la masse avant et après le séchage à température de 105 °C dans l'étuve pendant 24h est déterminé selon la norme

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$$m_0 = 154.9$$

$$m_1 = 131.16$$

IV.4. Préparation des solutions des métaux lourds et appareils de mesure

On a utilisé trois solutions métalliques qui sont le chlorure de cobalt, sulfate de cuivre, sulfate de nickel. Ces solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque produit dans de l'eau distillée. Pour les essais d'adsorption, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique (1N) et la soude (1N).

*Le sulfate de cuivre

Le sulfate de cuivre est produit industriellement par traitement du cuivre métallique avec concentrée chaude d'acide sulfurique ou de ses oxydes avec de l'acide sulfurique dilué. Pour une utilisation en laboratoire, le sulfate de cuivre est généralement acheté [26].

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de Le sulfate de cuivre.

Formule brute	CuSO₄
Dénomination chimique	Sulfate de cuivre
Masse molaire	249,685 g / mol
λ_{Max}	662 nm
Apparence	bleu.
Solubilité dans l'eau	1,055 mol/l (10 ° C) ; 1,26 mol/l (20 ° C) ; 1,502 mol/l (30 ° C)

***Chlorure de cobalt**

Le chlorure de cobalt (II) correspond à un élément chimique dont l'origine est inorganique. Composé de chlore et de cobalt, ce composé prend généralement la forme du principal composant du cobalt appelé hexahydrate. Symbolisé par sa formule CoCl_2 , le chlorure de cobalt(II) est utilisé dans un cadre médical comme précurseur à certains autres éléments du cobalt. Il est également employé en tant qu'indicateur du taux d'humidité dans les dessiccants grâce sa capacité à s'hydrater et à se déshydrater facilement. Enfin, on retrouve parfois le chlorure de cobalt (II) dans la fabrication des accumulateurs de plomb car il permet d'accroître leur longévité et leur efficacité [27].

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques de Chlorure de cobalt.

Formule brute	CoCl_2
Dénomination chimique	chlorure cobalt , dichlorure de cobalt
Masse molaire	$129,839 \pm 0,004 \text{ g/mol}$ Cl 54,61 %, Co 45,39 %
λ_{max}	512nm
Apparence	violet
Solubilité dans l'eau	529 g /l (20 °C)

***Sulfate de nickel**

Le sulfate de nickel, se réfère généralement un composé inorganique , Le sulfate de nickel est utilisé dans le laboratoire.

Tableau IV.3: Caractéristiques physico-chimiques de Sulfate de nickel.

Formule brute	NiSO_4
Dénomination chimique	Sulfate de nickel II
Masse molaire	$154,756 \pm 0,007 \text{ g/mol}$
λ_{max}	392nm
Apparence	solide bleu-vert
Solubilité dans l'eau	Très soluble dans l'eau

IV.4.1. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque métal (sulfate de cuivre, chlorure de cobalt, sulfate de nickel) (10 g/l) a été préparée par dissolution de 10g de poudre de métaux lourds dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des Trois métaux ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 2g/l jusqu'à 10 g/l.

IV.4.2. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des métaux est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide d'un spectrophotomètre en utilisant la loi de Beer-Lambert :



Figure IV.7. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon CL \quad (\text{IV.2})$$

Avec:

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (IV.3)$$

Avec:

C₀ : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : Le rendement de décoloration.

IV.4.3. Détermination de la longueur d'onde maximale

Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les trois métaux sont respectivement 662 nm pour le sulfate de cuivre 512 pour la chlorure de cobalt ,392nm pour la sulfate de nickel.

IV.4.4 .Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (IV.8) (IV.9) et (IV.10).

- **Le sulfate de cuivre**

Tableau IV.4. Absorbance à 662 nm en fonction de la concentration de sulfate de cuivre.

Concentration de sulfate de cuivre (g/l)	2	4	6	8	10
Absorbance à 662 nm	0.031	0.06	0.099	0.13	0.16

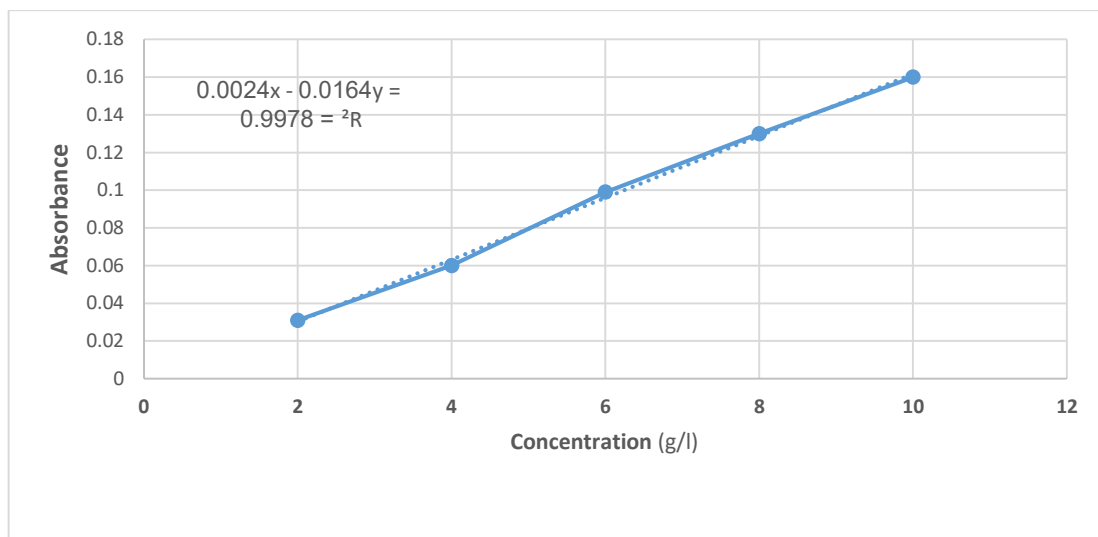


Figure IV.8. Courbe d'étalonnage de sulfate de cuivre à λ_{max} .

- Le sulfate de nickel

Tableau IV.5. Absorbance à 392 nm en fonction de la concentration de sulfate de nickel.

Concentration de sulfate de nickel (g/l)	2	4	6	8	10
Absorbance à 392 nm	0.024	0.062	0.092	0.137	0.17

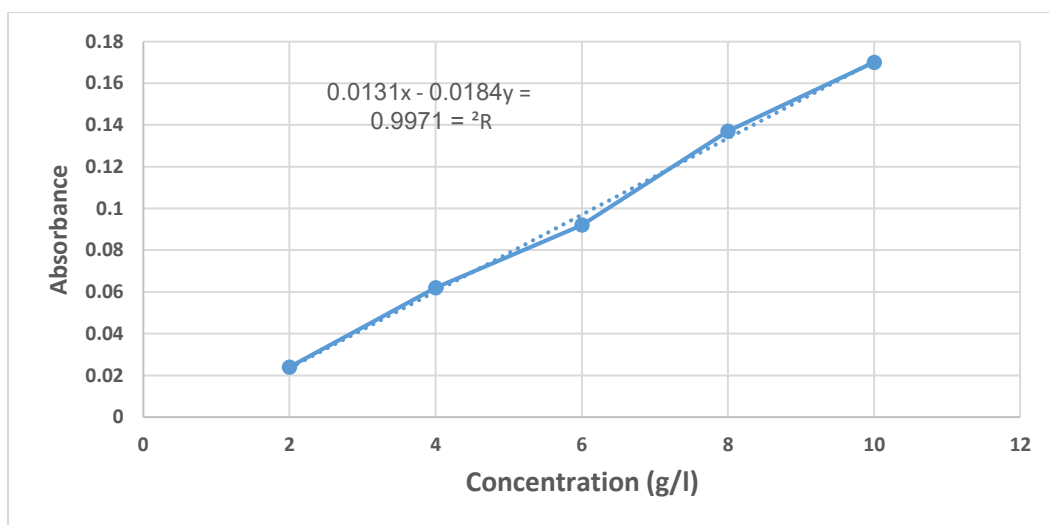


Figure IV.9. Courbe d'étalonnage de sulfate de nickel à λ_{max} .

- Le Chlorure de cobalt

Tableau IV.6. Absorbance à 512 nm en fonction de la concentration de Chlorure de cobalt.

Concentration de chlorure de cobalt (g/l)	2	4	6	8	10
Absorbance à 512 nm	0.012	0.054	0.1	0.14	0.199

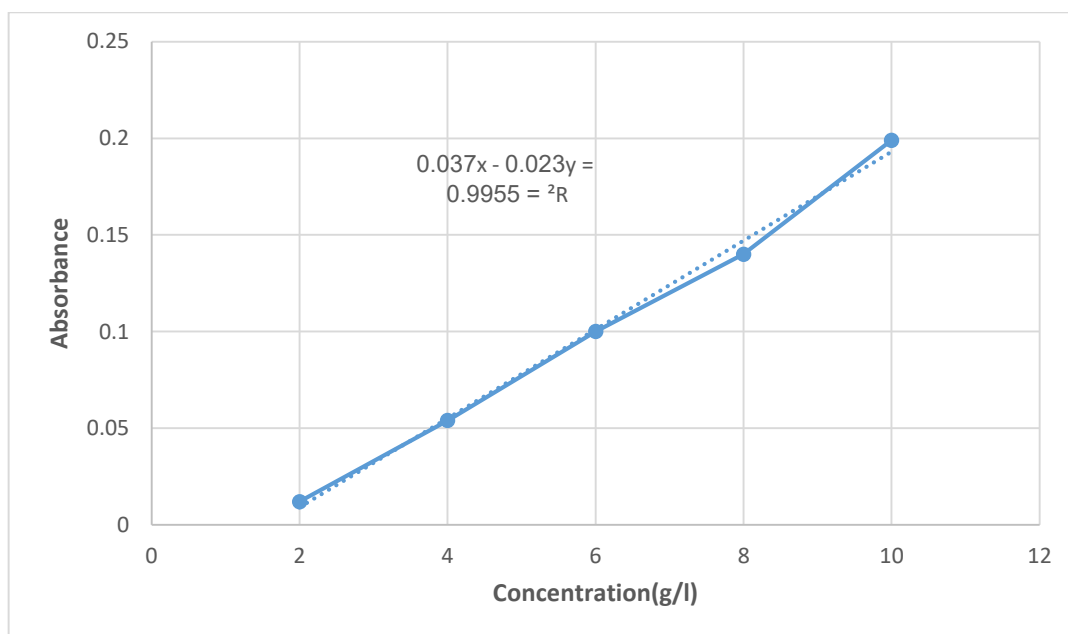


Figure IV.10. Courbe d'étalonnage de Chlorure de cobalt à λ_{max} .

IV.5. Résultats et discussions

Dans ce chapitre il sera exposé toutes les résultats qu'on a obtenus suite aux différentes expériences effectuées au laboratoire.

Déterminer les caractéristiques physiques et chimiques des tiges de dattes telles que le pH, la conductivité, la granulométrie, l'humidité. Ensuite, on a fait l'étude de l'adsorption de trois métaux lourds sur les tiges de dattes, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été étudié.

IV.5.1. Caractérisation physico-chimique de la poudre de tiges des dattes

Pour mieux comprendre les résultats des tests d'adsorption, Les résultats des mesures des paramètres les plus pertinents ont été recueillis dans la caractérisation du lignocellulosique sont Recueilli dans le tableau.

Tableau IV.7. Caractérisation de TD

Paramètres	Valeurs
Diamètre (mm)	0.1mm
Humidité à 105°C (%)	18
pH	5.33
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$)	8.6

IV.5.2. Adsorption des métaux lourds sur la poudre des tiges de dattes

IV.5.2.1.Effet du temps de contact

Une quantité de 0.1g de TD en poudre était pesé ajouté à 50 ml de solution métallique (sulfate de cuivre, du sulfate de nickel ou du chlorure de cobalt) de concentration de 10g/l. L'adsorption est faite au pH et à la température naturelle. La détermination du taux d'élimination a été réalisée par la mesure de l'absorbance chaque 5 min à l'aide d'un spectrophotomètre, la figure (IV.11) montre la variation de taux de décontamination en fonction du temps.

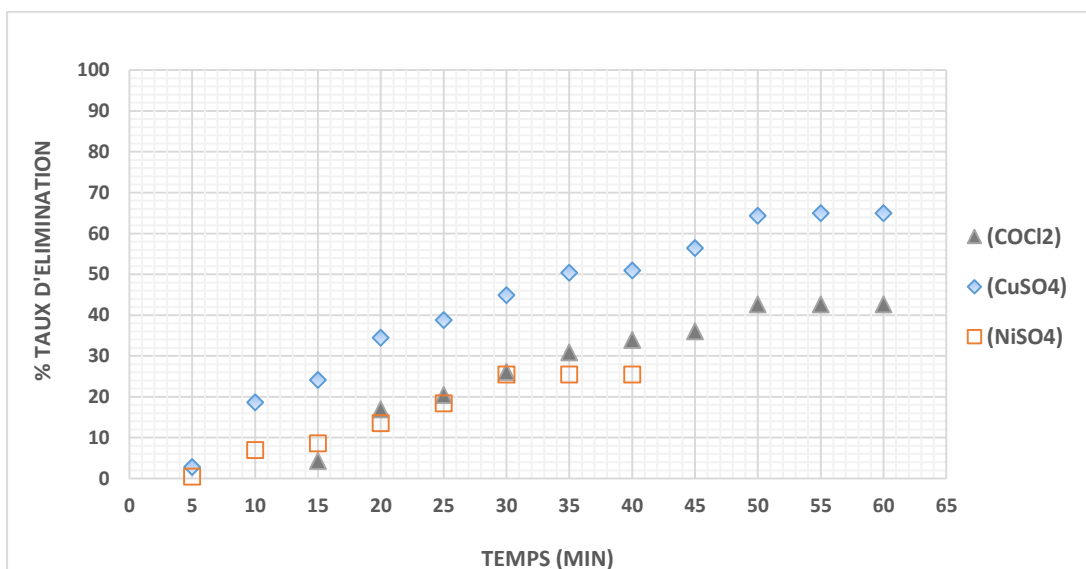


Figure IV.11. L'effet du temps de contact sur l'adsorption des métaux lourds sur la poudre de TD ($C_0 = 10 \text{ g/L}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}$ ($\text{CuSO}_4=4.78$, $\text{NiSO}_4 =7.88$, $\text{CoCl}_2=6.43$), A_{ambiante})

A partir de la figure (IV.11) , nous remarquons que le rendement de la d'élimination des solutions métalliques augmentant en fonction du temps pour atteindre son équilibre après un temps de contact estimé à 50 minutes pour le cuivre et le cobalt, et 30 minutes pour le nickel avec des taux maximaux enregistrés de 65 % pour cuivre, 42 % pour le cobalt et 25 % pour nickel.

IV.5.2.2. Effet du pH

Le pH initial est l'un des principaux facteurs qui contrôlent phénomènes d'adsorption, afin de déterminer l'effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds sur la PTD, 0,1g de PTD a été mise en contact avec 50 ml de solution métallique de concentration de 10g/l un temps de contact de 50 minutes pour le cuivre et le cobalt, et 30 minutes pour le nickel, l'ajustement du pH a été réaliser avec l'ajout de solution concentrée de NaOH (1N) et/ou HCl (1N). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (IV.2).

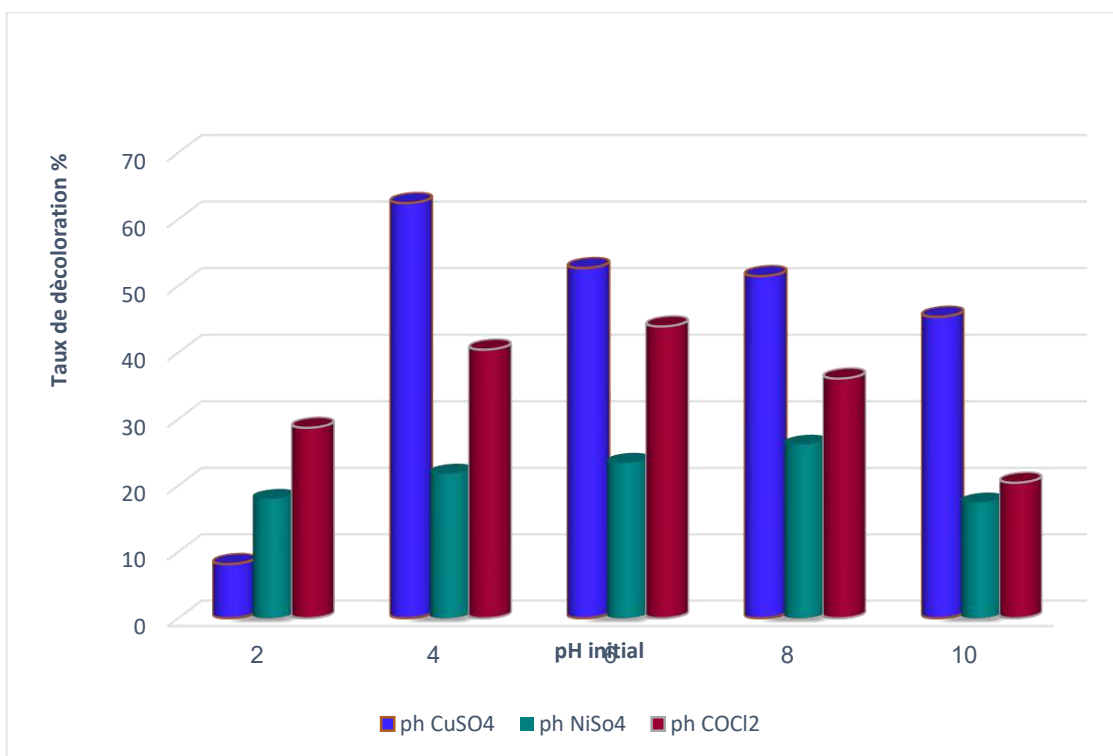


Figure IV.2 : Effet du pH initial sur l'adsorption des métaux lourds sur les tiges de dattes. ($C_0 = 10$ g/L et $m = 0.1$ g de PTD).

D'après la figure (IV.2), on enregistre des taux d'adsorption maximaux ont été enregistrés au pH suivant : pH=4.78, pH=6.43, pH=7.88 pour le cuivre le nickel et le cobalt.

Conclusion générale

La pollution métallique est devenue un problème crucial pour l'environnement et l'écosystème, afin de remédier à ce fléau plusieurs méthodes sont proposées parmi lesquelles l'adsorption sur des biomatériaux qui offre des résultats efficaces avec un faible cout d'investissement.

L'objectif principal de ce travail, et de préparer un biomatériau à partir d'une biomasse végétale qui est les tiges de dattes et d'étudier la faisabilité d'éliminer différents types de métaux à savoir : le cuivre le cobalt et le nickel.

Les différents essais d'adsorption des métaux lourds ont été réalisés sur la poudre de tige de dattes préalablement préparée par nos soins .Les résultats obtenus ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant.

L'élimination des métaux lourds par la poudre des tiges dattes a montré une cinétique relativement rapide avec un temps d'équilibre de 50 minutes pour le cuivre et le cobalt, et 40 minutes pour le nickel avec des taux de d'élimination de 65 % pour le cuivre , 48 % pour le cobalt et 25 % pour le nickel,. Ces taux ont été enregistrés au pH suivant : pH=4.78, pH=6.43, pH=7.88 pour le cuivre le nickel et le cobalt respectivement.

Enfin, à partir des résultats obtenus on peut dire que l'utilisation des tiges de dattes offre un grand potentiel pour l'élimination des colorants organiques, l'abondance naturelle de ce matériau et les faibles couts des investissements pourrait offrir une bonne alternative des autres adsorbants plus couteux tels que le charbon actif, zéolithes, alginates...

Références bibliographiques

- [1] B. Said, "Contribution à l'étude de l'adsorption multi-composant (tertiaire) des métaux lourds sur différents adsorbants," YAHIA FARES DE MEDEA, 2018.
- [2] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [3] N. BOUALLAGA and R. BENGHERBIA, "Contribution aux traitements des eaux chargées en métaux lourds," UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA, 2018.
- [4] S. ZOUAMBIA, "ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR UN AQUATEXTILE TRAITES," YAHIA FARES de MEDEA, 2015.
- [5] E. BELABED BOURHANE, "La pollution par les métaux lourds dans la région d'annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques »,," Badji Mokhtar , Annaba, 2010.
- [6] B. Boubekour and H. Lehcen, "Rétention des métaux lourds en milieux aqueux avec des hydroxyapatites," A. MIRA BEJAIA, 2015.
- [7] O. M. Ouzani Assia, "Elimination des métaux lourds par support naturelle," YAHIA FARES DE MEDEA, 2019.
- [8] R. Benallal and F. Deboub, "Traitement des eaux usées riches en métaux lourds (Fe^{2+} , Cu^{2+}) par adsorption solide – liquide en mode batch," Yahia Farès de Médéa, 2014.
- [9] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Adsorption Carbon*, Taylor & F. 2005.
- [10] Eckhard Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. 2012.
- [11] S. HAMMOUDI and Z. Rachida, "Etude de pouvoir de sorption compétitive des métaux lourds par un matériau naturel," YAHIA FARES de MEDEA, 2017.
- [12] E. Koller, *Le génie chimique 4E Édition*, Dunod-Pari. dunod, 2013.
- [13] E. Koller, *Génie chimique 3e édition*, Dunod-Pari. 2006.
- [14] A. KHALFAOUI, "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et

- Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane,” science en Constantine, 2012.
- [15] B. C. Dutta S, Parsons SA and D. S. Bandhyopadhyay S, “network model for adsorption and photocatalysis of reactive dye on TiO₂ surface,” pp. 8634–8638, 2010.
- [16] “Hafida B, ‘Étude comparative de l’adsorption des ions plomb sur différents adsorbants’, Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda, Algérie, (2008).”
- [17] F.Bouabdallah, “Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux Remerciements,” ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN, 2018.
- [18] S. Abdelaziz, A. Bouaziz, R. Hamzaoui, and A. Bennabi, “Valorisation des tiges de dattiers dans la formulation des mortiers : propriétés physiques et mécaniques,” pp. 1–10, 2013.
- [19] K. Sara and R. Khaoula, “Elimination du bleu de méthylène de l’ eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes),” LARBI BEN M’HIDI OUM EL BOUAGHI, 2016.
- [20] A. SBIAI, “MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE EPOXYDE CHARGEE PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER : EFFET DE L ’ OXYDATION AU TEMPO,” L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [21] N. M. Nesrine, “L ’ ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES,” Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014.
- [22] A. SOUMIA and H. Abdelkrim, “ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D ’ ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX,” LARBI BEN M’HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2016.
- [23] B. Samira and G. Imane, “Propriétés physicochimiques de l’amidon et de ses dérivés,” YAHIA FARES de MEDEA, 2017.
- [24] C. Djamila and M. Fatma, “Etude de l’adsorption compétitive des composés organiques,” YAHIA FARES DE MEDEA, 2016.
- [25] M. H. HOCINE, “Préparation et Caract é risation d’un charbon actif à partir de tiges de dattes : Application au traitement d’un effluent contamin é par le cadmium,” Sciences

et de la Technologie Houari Boumediene, 2010.

[26] “[https://fr.qwe.wiki/wiki/Copper\(II\)_sulfate.](https://fr.qwe.wiki/wiki/Copper(II)_sulfate)” .20/06/2020

[27] “[https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/38251-chlorure-de-cobalt-ii-definition.](https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/38251-chlorure-de-cobalt-ii-definition)”20/06/2020