**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université YAHIA FARES de MEDEA**

**Faculté des sciences et de la technologie**

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de master en génie des procèdes

Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

THEME

# ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR UN AQUATEXTILE TRAITES

**Proposées et dirigé par :**

**M$^{elle}$ZOUAMBIA Soumia.**

**Présenté par :**

**NASRI Asmaa**

**BENYAHIA Imane**

**Promotion 2014/2015**

## Résumé

L'objectif principal de cette étude est l'évaluation de pouvoir adsorbant des fibres synthétique de type polyéthylène téréphtalate (PET) traité par un ammonium quaternaire (Aliquat 336), vis-à-vis des cations métalliques $Cu^{2+}$ dans une solution synthétique aqueuse. Les résultats de l'adsorption, montre une cinétique d'adsorption très rapide. Au bout d'un temps qui ne dépasse pas 40 minutes nous avons trouvé un taux d'élimination élevés qui vari entre 75% à 82%.


**Most clés :** Métaux lourds, Adsorption, aquatextile, aliquat 336, PET


## Abstract

The Main objective of this study is the evaluation of adsorption capacity of modified synthetic fibers of polyethylene terephthalate (PET) by Aliquat 336, for metal cations $Cu^{2+}$ in aqueous synthetic solution.

The results of the adsorption kinetics showed to be very rapid, within a period of time which does not exceed 40 minutes we found a high removal rate that varied between 75% to 82%.


**Key words:** Heavy Metals, adsorption, aquatextile, aliquat336, PET.


## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تكثيف ادمصاص الألياف الاصطناعية من نوع بولي ايثيلين المعالجة بالأمونيوم الرباعي336, نحو الكاتيونات المعدنية (شوارد النحاس) في محاول مائي اصطناعي.

أظهرت نتائج الادمصاص حركية امتصاص عالية إذ بعد فترة زمنية لا تتعدى 40 دقيقة وجدنا معدل ازالة عالية تتراوح بين75 و 82 بالمائة.


**الكلمات مفتاح** المعادن الثقيلة, الادمصاص, الأكواتيكستيل, الأليكوات336, بولي ايثيلين تيريفتالات.

# الشكر

الحمد لله رب العالمين الذي خلقنا من العدم و أسبغ علينا نعمة ظاهرة وباطنه ,اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد بعد الرضا, ولك الحمد كما نقول و خيرا مما نقول ياذا الفضل العظيم أن وفقتنا لانجاز هذا العمل , وأصلي وأسلم على المبعوث رحمة للعالمين السراج المنير سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم.

يسرنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى

*الوالدين الكريمين حفظهما الله و رعاهما في الحياة و الممات.

*الأستاذة المشرفة " زوامبية سمية " لموافقتها الإشراف على مذكرتنا من خلال متابعتها و توجيهاتها القيمة.

*كل الأساتذة من التعليم الابتدائي إلى الجامعة .

*كل عمال صيدال و خاصة السيد بوخاتم و السيد بن زينة و كذلك السيد الطيب.

*أعضاء لجنة المناقشة اللذين و افقوا على مناقشة هذا البحث.

*و أخيرا كل من ساعدني من قريب أو بعيدفي انجاز هذا العمل.

جزاكم الله كل خير.

أسماء - إيمان

# الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

الهي لا يطيب الليل الا بشكرك و لا يطيب النهار الا بطاعتك ..ولا تطيب اللحظات الا بذكرك..ولا تطيب الاخرة الابعفوك..ولا تطيب الجنة الا برؤيتك...الله جل جلاله.

الى من بلغ الرسالة و ادى الامانة..ونصح الامة..الى نبي الرحمة و نور العالمين...سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم.

الى من جرع الكاس فارغا ليسقيني قطرة حب الى من كلت انامله ليقدم لنا لحظة سعادة الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم..ارجو من الله ان يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها..ابي العزيز.

الى ملاكي في الحياة..الى معنى الحب و الحنان و الوجه الحنون الى من اسند عليه ظهري..الى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي..الى من اتمنى رضاها..امي الحنون.

الى القلوب الطاهرة الرقيقة و النفوس البريئة الى رياحين حياتي اخوتي..منير..عبد الغني..بدر الدين..سامي.

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أمي .. إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير
إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني أن لا أضيعهم أسماء..نسيمة..حسنة..عبلة..أمال..حسيبة..مريم.

"كن عالما... فإن لم تستطع فكن متعلما، فإن لم تستطع فأحب العلماء، فإن لم تستطع فلا تبغضهم"



إيمان

# الإهداء

إلى كل من نطق بكلمة التوحيد لسانه و صدقها قلبه, إلى كل من صلى على خير البرية محمد صلى الله عليه و سلم.

*إلى أعظم امرأة بين نساء الكون أمي الغالية التي حملتني وهنا على وهن حنينا و سقتني لبن التوحيد مع الأخلاق رضيعة و علمتني صغيرة و رافقتني بدعائها كبيرة و كانت و لازالت سندي المتين.

*يامن أحمل اسمك بكل فخر يامن يرتعش قلبي و تدمع عيني لذكرك أهديك هذا العمل أبي الغالي.

*إلى دفء البيت و سعادته إخوتي محمد رحيو ,فارس و نجم الديرو الصغيرة ايلاف.

*إلى كل الأهل و الأقارب من قريب أو من بعيد خاصة الجدة فاطمة و الجدة مريم.

*إلى كل من يعرفني و يحبني بإخلاص.

اسماء

# Sommaire

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Liste des graphiques**

**Abréviations**

**Nomenclature**

**Introduction générale**

**Chapitre I : Partie Théorique**

**Partie A : les métaux lourds**

A. I. Introduction.....1

A. II. Généralités sur les métaux lourds.....1

A. III. Définition des métaux lourds.....1

A. VI. Origine des métaux lourds.....3

A.VI.1 Origine naturelle.....3

A.VI.1.1 Les roches primaires.....3

A.VI.1.2 Les roches de la zone d'oxydation.....4

A.VI.1.3 Les sols.....4

A.VI.2 Origine anthropique.....4

A.VI 2.1 L'industrie .....5

A.VI 2.2 Les transports.....5

A.VI.2.3 L'agriculture.....6

A.VI.2.4 Les décharges de déchets ménagers.....6

A. VI.2.5 Les exploitations minières.....6

A. VI.2.6 Corrosion des canalisations.....6

A. V. Utilités des métaux lourds.....6

A. V.1 Arsenic.....7

A. V.2 Cadmium.....7

A. V.3 Chrome.....7

A. V.4 Mercure.....8

A.V.5Cuivre.....8

A. V.6Cobalt.....8
A. V.7 Nickel.....8
A.V.8Zinc.....8
A. IV.Toxicités des métaux lourds.....8
A.VII.Impact des métaux lourds.....10
A.VII.1 Impact des métaux lourds sur les écosystèmes..... .....10
A.VII.1.1 Contamination des sols.....10
A. VII.1.2 Contamination de l'air.....11
A. VII.1.3 Contamination de l'eau.....11
A. VII.2 Impact sur la santé.....12
A. VIII.Procédés d'élimination des métaux lourds.....14
A. VIII.1 Adsorption.....14
A. VIII.2 Séparation par membrane.....15
A. VIII.3 Les résines d'échanges.....15
A. VIII.4 Electrocoagulation- floculation.....15
A. VIII.5 Fixation biologique.....15
A. VIII.6 Précipitation chimique.....16
A. IX.Norme de rejet des métaux lourds.....17
A. X. Conclusion.....17

**Partie B : Adsorption**

B. I. Theorie d'adsorption.....18
B.I.1. Définition.....18
B. I.1.1 Adsorption physique.....18
B.I.1.2 Adsorption chimique.....19
B.I.2. Mécanismes d'adsorption.....19
B.I.2.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....19
B.I.2.2 Adsorption par liaison hydrogène.....19
B.I.2.3 Adsorption par les forces de Van der Waals.....20
B.I.2.4 Rétention hydrophobe.....20
B.I.3. Paramètres affectant l'adsorption.....20
B.I.3.1 Caractéristiques de la molécule.....20
B. I.3.2. Structure de l'adsorbant.....21
B.II.Grands types d'adsorbants.....22

B.II.1 Principaux adsorbants.....23
B.II.1.1 Charbon actif.....23
B.II.1.2 Gel de silice.....23
B.II.1.3 Autres adsorbants.....24

**Partie C : Aquatextiles**

C. I. Introduction.....25
C. II.Procédé de fabrication des Aquatextile.....25
C. III.les fibres textiles chimiques.....26
C. III.1. les fibres actificielles.....27
C. III.2. les fibres synthétique.....27
C.VI.domaine d'emploi des fibres textile synthétique.....27
C.VI.1. domaine traditionnelles.....27
C. VI.2. Domaine nouveaux.....27
C.V. Description d'Aquatextile.....28
C.VI.Rôle, fonction et propriétés de l'aquatextile.....28

**Chapitre II : partie expérimentale**

II.1. Test préliminaires.....30
II.1.1. Introduction.....30
II.1.2. Description du matériau utilisé.....30
II.1.3. Description de l'Aliquat 336.....32
II.1.4.Traitement préliminaires des fibres d'aquatextile.....33
II.1.5.Matériels et produits utilisés.....34
II.1.6.Etude cinétique d'adsorption.....35
II.1.7. Etude thermodynamique.....39
II.1.8. Conclusion.....44
II.2. Analyse spectroscopique FTIR.....45
II.3. Adsorption des ions de cuivre.....47
II.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre.....47

**Conclusion générale**

**Références bibliographiques**

# Liste des tableaux

## Chapitre I : Partie Théorique

### Partie A : les métaux lourds


| Tableau | Titre | Page |
|---|---|---|
| I.1 | flux des métaux lourds dans l'environnement. | 5 |
| I.2 | Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds. | 10 |
| I.3 | Effets de certains métaux lourds sur la santé. | 13 |
| I.4 | Les méthodes d'éliminations des métaux lourds. | 14 |
| I.5 | Norme de rejet des métaux lourds. | 17 |


## Chapitre II: Partie expérimentale


| Tableau | Titre | Page |
|---|---|---|
| II.1 | Variation de la quantité d'adsorption d'Aliquat 336 sur les fibres de PET en fonction du temps. | 38 |
| II.2 | Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant. | 40 |
| II.3 | Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. | 41 |
| II.4 | Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction des solvants organiques. | 42 |
| II.5 | Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale d'Aliquat 336. | 43 |
| II.6 | Absorbance des solutions de la gamme étalon. | 48 |
| II.7 | La variation de la concentration du cuivre en fonction du temps. | 50 |
| II.8 | La variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. | 51 |

# Liste des figures

## Chapitre I : Partie Théorique

### Partie A : les métaux lourds


| Figure | Titre | Page |
|---|---|---|
| I.1 | Classification périodique des éléments: classe des métaux lourds. | 2 |
| I.2 | Aspect du certains métaux lourds. | 3 |


### Partie C : l'aquatextile


| Figure | Titre | Page |
|---|---|---|
| I.1 | Alimentation en fibre et formation de la maille par tricotage, d'après. | 26 |
| I.2 | Vue en coupe d'un Aquatextile de type textile. | 26 |
| I.3 | Schéma général des fonctions et propriétés de l'Aquatextile, d'après. | 29 |


## Chapitre II: Partie expérimentale


| Figure | Titre | Page |
|---|---|---|
| II.1 | Aqutextile de type PET. | 31 |
| II.2 | Structure chimique de PET. | 31 |
| II.3 | Vue microscopique des fibres d'Aquatextile de type PET. | 31 |
| II.4 | Solution d'aliquat 336. | 32 |
| II.5 | Fibres synthétique du type PET. | 33 |
| II.6 | Organigramme récapitulant les étapes du traitement préliminaire des fibres d'aquatextiles. | 33 |
| II.7 | Changement de couleur de la solution d'aliquat 336, en contact avec les fibres l'aquatextile, après le dosage. | 36 |
| II.8 | Organigramme d'établissement de la cinétique d'adsorption. | 38 |
| II.9 | Spectre FTIR de notre matériau fibreux brut non traité. | 45 |
| II.10 | Spectre FTIR des fibres de PET selon | 46 |

| | | |
|---|---|---|
| **II.11** | Spectre FTIR de polymère polyéthylène téréphtalate PET. | **46** |
| **II.12** | La gamme étalon. | **48** |

# Liste des graphiques

## Chapitre II: Partie expérimentale


| Graphique | Titre | page |
|---|---|---|
| **II.1** | Cinétique d'adsorption de l'Aliquat336 sur l'Aquatextile en PET. | **39** |
| **II.2** | La variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant. | **40** |
| **II.3** | La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. | **41** |
| **II.4** | Influence du solvant organique sur l'adsorption. | **42** |
| **II.5** | La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale d'Aliquat 336. | **43** |
| **II.6** | La courbe d'étalonnage. | **49** |
| **II.7** | Variation de la concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps. | **50** |
| **II.8** | Cinétique d'adsorption de $Cu^{2+}$ sur les fibres de PET. | **51** |
| **II.9** | Taux d'élimination de $Cu^{2+}$ par les fibres de PET. | **52** |

# Abréviation

| Symbole | Signification |
|---|---|
| **Ag** | Argent. |
| **Al** | Aluminium. |
| **As** | Arsenic. |
| **Ba** | Baryum. |
| **Ca** | Calcium. |
| **Cd** | Cadmium. |
| **$Cd^{3+}$** | Ions de cadmium. |
| **CFC** | Capacité d'échange cationique. |
| **Cn** | Copernicium. |
| **CO** | Cobalt. |
| **-COOH** | Groupement carboxylique. |
| **Cr** | Chrome. |
| **$Cr^{2+}$** | Ions de chrome. |
| **Cu** | Cuivre. |
| **$Cu^{2+}$** | Ions de cuivre. |
| **$CuO_3$** | Oxyde de cuivre. |
| **$Cu(OH)_2$** | L'hydroxyde de cuivre(II). |
| **DO** | Densité Optimale. |
| **Dr** | Densité réelle. |
| **ETM** | Eléments traces métalliques. |
| **Fe** | Fer. |
| **F** | Fluor. |
| **FTIR** | Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. |
| **$FeCr_2O_4$** | Chromite de fer. |
| **Ge** | Germanium. |
| **Hg** | Mercure. |
| **IR** | Infrarouge. |
| **MEB** | Microscopie électronique à balayage. |
| **Mg** | Magnésium. |
| **Mn** | Manganèse. |
| **$Mn^{2+}$** | Ions de manganèse. |
| **Mo** | Molybdène. |
| **Na** | Sodium. |
| **Ni** | Nickel. |
| **$NO^{-2}$** | Oxyde d'azote. |
| **OH** | Peroxyde d'hydrogène. |
| **$OH^-$** | Anions hydroxydes. |
| **-OH** | Groupement hydroxyle. |
| **Pb** | Plomb. |
| **$Pb^{2+}$** | Ions de plomb. |
| **Pd** | Palladium. |
| **PET** | Polyéthylène téréphtalate. |
| **PH** | Potentiel hydrogène. |
| **PKA** | Constante d'acidité. |
| **ppm** | Partie par million. |

| | |
|---|---|
| **Sb** | L’antimoine. |
| **Se** | Sélénium. |
| **Sn** | Etain. |
| **Sr** | Strontium. |
| **Ta** | Tantale. |
| **Th** | Thallium. |
| **Ti** | Titane. |
| **U** | Uranium. |
| **USA** | États-Unis d’Amérique. |
| **UV** | Spectroscopie Ultra violet visible. |
| **V** | Vanadium. |
| **Zn** | Zinc. |
| **ε** | Porosité. |

# Nomenclature

| Symbole | Signification | unité |
|---|---|---|
| $C_i$ | Concentration initiale. | [g/l] |
| $C_f$ | Concentration finale. | [g/l] |
| Q | Quantité adsorbée. | [g/g] |
| V | Volume. | [ml] |
| T | Température. | [$^0$C] |
| t | Temps. | [min] |
| $M_s$ | Masse. | [g] |
| E | Capacité d'adsorption. | [%] |

# INTRODUCTION GENERALE

La prise de conscience des dommages causés par la pollution au milieu naturel a contraint les autorités des pays développés et ceux en développement à introduire des réglementations visant à protéger l'environnement. L'importance de l'étude de la pollution des eaux a cru considérablement depuis plusieurs années dans le monde entier à cause des effets nuisibles sur les êtres vivants. Chaque jour des centaines de tonnes de polluants sont déversés dans l'environnement. Parmi eux, les métaux lourds sont considérés comme des polluants graves de l'environnement aquatique, à cause de leur rémanence et leur tendance à la bioaccumulation dans les organismes aquatiques **[1, 2]**.

Les métaux lourds qui s'infiltrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau.
Il est donc important de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir les métaux lourds.

Plusieurs techniques sont utilisées pour répondre aux besoins d'enlèvement des cations métalliques et donc l'élimination des métaux lourds: l'électrocoagulation, l'osmose inverse, l'échange d'ions,.... et l'adsorption sur des adsorbant naturels et synthétiques.

Cependant, un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des fibres synthétiques sous forme fourrure ou aquatextiles.

L'aquatextile, composé de polyéthylène téréphtalate (PET), possède une surface spécifique et une porosité relativement élevées. Ce comportement de toute importance, nous a conduit à conférer de nouvelles propriétés à ce matériau.

Toutefois, et dans le but d'éliminer les métaux lourds, ces matériaux doivent subir un traitement superficiel qui les rend très effectif et économique. Dans ce contexte, plusieurs chercheurs se penchent sur la modification de certaines propriétés des aquatextiles que ce soit avec des méthodes chimiques ou physiques.

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à modifier les fibres de polyéthylène téréphtalate en utilisant un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques, l'aliquat 336, puis d'évaluer l'efficacité de ces fibres traités à éliminer les cations métalliques du cuivre Cu(II).

Ce manuscrit regroupe deux grandes parties:

La première partie est consacrée à un rappel bibliographique sur:

- La chimie des eaux métallifères, leurs conséquences sur l'homme et l'environnement ainsi que les techniques utilisées pour s'en débarrasser.
- Le phénomène d'adsorption et les différents facteurs qui l'influence.
- Une description générale des aqua-fourrures.

La deuxième partie est dédiée aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences, et aux résultats de ces dernières accompagnées d'interprétation et de discussion.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition de quelque perspective.

# CHAPITRE I
# PARTIE THÉORIQUE

# Partie A: LES METAUX LOURDS

## A.I. Introduction

La pollution environnementale par les métaux lourds ne cesse d'augmenter en raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques), en conséquence, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres.

A la différence des polluants organiques, les métaux lourds sont non-biodégradables et donc la réduction de leur teneur dans les effluents pollués est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.
Différentes instance internationales chargée de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux USA), sonnent l'alarme a l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses **[3]**.

## A.II. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composante de l'environnement qui sont l'air, l'eau et le sol, mais en général en quantités très faibles.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'une minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde).

Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation « éléments traces métalliques (ETM)» est préférable à celle de métaux lourds **[4]**.

## A.III. Définition des métaux lourds

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme **[5]**:

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- 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.

D'un point de vue biologique, les métaux lourds ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le cadmium (cd), l'arsenic (As), le titane (ti) et l'étain (Sn) **[4]**.

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).

Enfin, en général, Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités sous forme de traces. 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 **[6]**.

| Bloc S | | | | | | | | | | | | Bloc p | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | Métaux lourds de densité > 5 | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Bloc d | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Te | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Ti | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Bloc f | | | | | | | | | | | | | |
| | | Lanthanides | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| | | Transuraniens | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Cf | Bk | Es | Fm | Md | No | Lr |

**Figure 1.** Classification périodique des éléments: classe des métaux lourds **[5]**

| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| Aluminium Al | Arsenic As | Baryum Ba | Cadmium Cd |
|  |  |  |  |
| Cuivre Cu | Manganèse Mn | Nickel Ni | Palladium Pd |
|  |  |  |  |
| Plomb Pb | Tantale Ta | Thallium Ti | Chrome Cr |

**Figure 2.** Aspect du certains métaux lourds

## A.VI. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques **[8]**.

### A.VI.1 Origine naturelle

Nous pouvons souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. 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.

#### A.VI.1.1 Les roches primaires

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

- ✓ **Roches ignées (magmatiques)**

  Les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V).

  Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont

précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb (Pb) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques (syénites, granites).

- ✓ **Roches sédimentaires et métamorphiques**

  Il existe de fortes contractes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grés, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (schistes noirs) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.). Au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc.

### A.VI.1.2 Les roches de la zone d'oxydation

Nous désignons ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes phréatique, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

### A.VI.1.3 Les sols

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substratums rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique.

Deux cas se présentent:

- ➢ Les roches primaires dépourvues de sulfures.
- ➢ Il y a des sulfures dans les roches primaires: dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis: ce sont les zones d'anomalies géochimiques.

### A.VI.2 Origine 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.) **[9]**. Le tableau (1) nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,…) et anthropogénique (lié aux activités humaines).

**Tableau 1:** Flux des métaux lourds dans l'environnement **[10]**.

| 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 |

Nous constatons 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. Nous risquons donc d'observer des effets de bioaccumulation.

### A.VI.2.1 Industrie

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies: (Ta, Cr, Pb) **[10]**.

Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.) **[10]**.

Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr) **[10]**.

### A.VI.2.2 Transports

Nous observons, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus **[11]**.

Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu).

### A.VI.2.3 Agriculture

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phosphora-gypse.

Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers.

Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise: sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,…..). L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

### VI.A.2.4 Décharge de déchets ménagers

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans **[12]**.

### A.VI.2.5 Exploitations minières

Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal **[13]**.

### A.VI.2.6 Corrosion des canalisations

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de $Cu(OH)_2$ et de $CuO_3$.
Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal **[14]**.

## A.V. Utilité des métaux lourds

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits et se retrouvent à de nombreux niveaux: métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, … Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les Substituer **[15,16]**

### A.V.1. Arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations,
Dont certaines ont été abandonnées.

Aujourd'hui, l'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes: traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie, durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie.

Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les micro puces et les éléments « photoélectriques » dans l'industrie de l'électronique où l'arséniure de gallium représente un nouveau semi-conducteur très prometteur **[17]**.

### A.V.2. Cadmium

Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction.
Absorbant fortement les neutrons lents, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure.

Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, ... Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux **[18]**.

### A.V.3. Chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite ($FeCr_2O_4$) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encor pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique **[19]**.

### A.V.4. Mercure

Nous obtenons le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. Nous l'employons dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure. Il sert à l'étamage des glaces, à la fabrication de colorants, il entre dans la composition des cosmétiques, des adhésifs, des filtres des systèmes à air conditionné,... **[20]**.

### A.V.5. Cuivre

Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Les sources de cuivre les plus importantes sont les épandages des boues résiduaires, les lisiers, des produits phytosanitaires, … **[21]**

### A.V.6. Cobalt

La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt. Il est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules, des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés **[21]**.

### A.V.7. 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 **[21]**.

### A.V.8. Zinc

Le zinc métallique est employé principalement pour la galvanisation du fer et de l'acier afin d'empêcher la corrosion et l'oxydation. Le zinc métallique est également coulé sous pression pour des composantes de véhicules à moteur, des équipements électriques, des outils, du matériel de quincaillerie, des jouets et d'autres objets de fantaisie **[21]**.

## A.IV. Toxicité des métaux lourds

Les métaux, en particulier ceux dénommés métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques **[22]**.

La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales **[23]**.

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du Fer (Fe), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Nickel (Ni), Cobalt (Co), Vanadium (V), Sélénium (Se), Molybdène (Mo), Manganèse (Mn), Chrome (Cr), Arsenic (As) et du Titane (Ti).

Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), Plomb (Pb), Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) **[24]**.

Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.

Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n' y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années **[25]**.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car **[25]** :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

Le tableau 2, représente quelques exemples de toxicité des métaux lourds.

**Tableau 2:** Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds **[26]**.

| Particules | Toxicité |
|---|---|
| **Plomb** | Trouble du système nerveux, affection du foie et des reins |
| **Cadmium** | Affections respiratoires, Troubles rénaux |
| **Mercure** | Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination) |
| **Nickel** | Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers |
| **Chrome** | Cancers, troubles dermatologiques, anémie. |

## A.VII. Impact des métaux lourds:

### A.VII.1. Impact des métaux lourds sur les écosystèmes

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc.

Le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme. Il est assez difficile de prévoir l'évolution de ces métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, ...), qui dépendent fortement du milieu **[27]**.

#### A.VII.1.1. Contamination des sols

Les surfaces concernées par la pollution métallique sont estimées long des axes routiers et à proximité des sites industriels. Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes.

En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles **[28]**.

### A.VII.1.2.Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc, dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines **[29]**.

### A.VII.1.3.Contamination de l'eau

Les principales sources de contamination de l'eau sont les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc... **[30]**.

En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- La forme chimique initiale du métal,
- La perméabilité du sol et du sous-sol,
- La porosité du sol,
- Le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
- Le potentiel redox du sol,
- La composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- La teneur en matières organiques du sol:(complexations des métaux par les substances humiques).

### A.VII.2. Impact sur la santé

La plupart des éléments métalliques sont nécessaires à la vie à faible dose: il s'agit des oligo-éléments. Ils sont cependant très nocifs à dose élevée **[31,32]**:

- ✓ *L'arsenic* est un poison à forte dose et est cancérogène.
- ✓ *Le cadmium* induit des effets à court terme sur le système respiratoire et à long terme sur la peau et les reins.
- ✓ *Le cobalt* est classé parmi les composés « peut-être cancérigènes » et entraîne des dysfonctionnements au niveau du foie et des reins.
- ✓ *Le chrome* (surtout le chrome VI) est cancérigène et a des effets sur le système respiratoire et sur la peau.
- ✓ *L'inhalation de poussières et de vapeurs de cuivre* provoque un refoulement sanguin dans les membranes nasales et les muqueuses, et peut entraîner une perforation de la cloison nasale.
- ✓ *Le manganèse* produit des effets sur les systèmes nerveux et respiratoire.
- ✓ *Le nickel* est cancérigène. Il provoque des allergies de la peau et des muqueuses et des problèmes de type asthmatique.
- ✓ *Le plomb* est un toxique neurologique hématologique et rénal qui peut entraîner chez les enfants des troubles du développement cérébral. Il provoque également des risques accrus d'affections cardio-vasculaires.
- ✓ *L'antimoine*, considéré comme cancérogène pour l'homme, porte atteinte aux organes respiratoires, digestifs, aux reins et au cœur.
- ✓ *Le sélénium* et ses composés sont des irritants respiratoires sévères après exposition par inhalation. Le fonctionnement du foie, des reins et du système nerveux peut être perturbé après intoxication aiguë par voie orale;
- ✓ *L'étain* provoque des irritations cutanées, oculaires et des muqueuses respiratoires en cas d'inhalation de produits à base d'organon-étain;
- ✓ *Les fumées* contenant du *tellure* irritent les yeux et le système respiratoire. Certains composés peuvent causer des effets sur le foie et le système nerveux central;
- ✓ *Le thallium* et ses composés sont hautement toxiques mais on connaît mal les relations dose-effet associées à l'inhalation ou à l'ingestion de thallium;
- ✓ *L'intoxication chronique au vanadium* induit des maladies respiratoires;
- ✓ *L'exposition aux aérosols ou fumées de sels de zinc* est à l'origine d'une irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales;

Le tableau 3, donne les effets de certains métaux lourds sur la santé.

**Tableau 3:** Effets de certains métaux lourds sur la santé **[33]**.

| **Métaux** | **Effet sur la santé** |
|---|---|
| **Arsenic** | Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau…);<br>Pas d'organes ciblent pour les expositions de longues durées; |
| **Cadmium** | Potentiel toxique élevé;<br>Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose;<br>Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes; |
| **Chrome** | Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme;<br>Trouble dermatologiques, anémie ;<br>Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma; Cr(VI) cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme); |
| **Cuivre** | Effet irritant par inhalation, allergie par contact;<br>Lésion du foie par voie orale sur période longue; |
| **Mercure** | Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses;<br>Cerveau et rein touchés ;<br>Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système neveux central et périphérique;<br>Sous la forme organique peutperturber le développement du fœtus; |
| **Nickel** | Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible;<br>Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon; |
| **Plomb** | Entraîne l'anémie forte dose;<br>Perturbe le système nerveux et les reins;<br>Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale); |
| **Vanadium** | Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches; |
| **Zinc** | Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale oupar inhalation;<br>Mais, le chromate de zinc est cancérigène |

## A.VIII. Procédés d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

- Adsorption;
- Filtration par membrane;
- Echange d'ions;
- Electrocoagulation-floculation;
- Fixation biologique;
- Précipitation chimique.

Le tableau 4, donne l'efficacité d'élimination des métaux lourds par ces procédés.

**Tableau 4**: Les méthodes d'éliminations des métaux lourds **[34]**.

| | Mercure | Argent | Plomb | Cuivre | Zinc | Nickel | Chrome | Cadmium | Cobalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Préchloration | Améliore l'élimination de tous les métaux lourds | | | | | | | | |
| Coagulation | * | *** | *** | *** | ** | ** | - | | - |
| Filtres à sable | *** | *** | *** | *** | *** | | - | *** | - |
| Échangeurs d'ions | ** | ** | *** | ** | ** | | *** | *** | ** |
| Charbon actif | *** | *** | ** | ** | ** | ** | ** | ** | ** |

- - : Pas d'effet.
- * : Peu d'effet.
- ** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur.
- *** : Excellent.

### A.VIII.1. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques **[35]**.

### A.VIII.2. Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours des ces dernières années, nous pouvons citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nano filtration a été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux.

En plus le procédé de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant $Cd^{3+}$, $Cr^{2+}$, $Mn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ **[36]**.

Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents **[37]**.

### A.VIII.3. Les résines d'échanges

Les résines d'échanges sont très populaires, notamment pour épurer les eaux de rinçage en galvanisation. Elles sont relativement peu sélectives et fixent aussi Ca, Mg, Na; elles sont facilement empoisonnées par les matières organiques. Leur principal inconvénient est que leur régénération produit des saumures qui à leur tour nécessitent un traitement (par exemple une précipitation) **[38]**.

### A.VIII.4. Electrocoagulation- floculation

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. Nous utilisons des anodes de fer dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation.

Les particules colloïdales sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique, ce qui augmente et favorise la floculation. En plus de l'effet de la coagulation floculation, l'électrocoagulation peut avoir une action sur les composés oxydables (CN; $NO^{2-}$; $SO_3^{2-}$; etc.) ou réductibles de certains polluants tels que les métaux lourds.
L'inconvénient principal de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique **[38]**.

### A.VIII.5. Fixation biologique

Les méthodes biologique de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents.

Des travaux intenses<ifs ont été réalisés en Afrique du sud et notamment en Belgique. En fait des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des

moisissures et des algues pour la rétention de plusieurs métaux lourds (Ag; Cd; Co; Cr; Hg; Pb; Zn; Ni). Le pouvoir de rétention est à peu prés le même que la biomasse soit qu'elle est vivante ou morte **[37]**.

### A.VIII.6. Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux.

Les impuretés sont converti en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico-chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des imputés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les hydroxydes, les carbonates, les sulfures et les phosphates.

Le traitement par précipitation chimique devrait s'adresser surtout aux phosphates et aux sulfures, ces derniers sont même capables d'extraire les métaux de leurs complexes **[39]**. L'utilisation de ces précipitant dépend de quelques facteurs dont on doit tenir compte. Ces facteurs sont:

- Le coût du réactif: sur ce plan les carbonates et les hydroxydes sont imbattables.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera immanquablement dans les eaux ici les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité: elle est généralement médiocre pour tous les procédés et ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de poly électrolytes; les boues d'hydroxydes sont légères, très hydratées et floculant; les boues de sulfure et de phosphate sont très fine sou même colloïdales.

La connaissance de la valeur du pH est essentielle pour savoir si les métaux restent en solution dans l'eau ou s'ils sont précipites sous forme d'hydroxyde. Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux **[40]**.

## A.IX. Norme de rejet des métaux lourds

Il est important de doser les métaux lourds 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 **[41]**. Le tableau 5 donne les normes de rejet des métaux lourds.

**Tableaux 5:** Norme de rejet des métaux lourds

| **Polluants** | **Valeur limite de rejet (mg/l)** |
|---|---|
| Aluminium | 5 |
| Cadmium | 0.2 |
| Chrome II | 3 |
| Chrome VI | 0.1 |
| Fer | 5 |
| Manganèse | 1 |
| Mercure | 0.01 |
| Nickel | 5 |
| Plomb | 1 |
| Cuivre | 3 |
| Zinc | 5 |

## A.X. 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.

# Partie B: ADSORPTION

## B.I. THEORIE D'ADSORPTION

### B.I.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'aire. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc...) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) **[42, 43,44]**

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption: adsorption physique et adsorption chimique **[43, 45,46]**.

#### B.I.1.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls **[42]**.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal. $mol^{-1}$ tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé **[43,47]**.

### B.I.1.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal $mol^{-1}$ contre quelques Kcal $mol^{-1}$) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée **[45,48]**.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

## B.I. 2. Mécanismes d'adsorption

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. $mol^{-1}$): Liaisons ioniques et échanges de ligands;
- ***Liaisons de faibles énergies*** (< 80 kJ. $mol^{-1}$): Interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués **[51]**:

### B.I.2.1 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.

### B.I.2.2 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 adsorbat, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

### B.I.2.3 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.

### B.I.2.4 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 **[49]**. 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 **[50,52]**. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

## B.I.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support **[53,48]**. Il s'agit des paramètres suivants:

### B.I.3.1 Caractéristiques de la molécule

***a) Taille des molécules adsorbés***: La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat **[54]**.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

***b) Solubilité:*** Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

***c) pKa:*** Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa **[55, 50, 52,56]**. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques **[57]** . Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

***d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée:*** L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), 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.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) **[58,59]**. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

### B.I.3.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contacte sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des

molécules, variant de 40 à 800 $m^2.g^{-1}$. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel **[60]**.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 $m^2.g^{-1}$) caractéristiques d'une très forte microporosité **[61]**. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH **[62]**. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- ***La nature de la liaison adsorbat-adsorbant***, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction (G) entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- ***La capacité d'échange cationique (CEC)***: Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption **[63,64]**. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

## B.II. GRANDS TYPES D'ADSORBANTS

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques »: les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 $t.an^{-1}$ de zéolithes pour adsorption, 400 000 $t.an^{-1}$ de charbons actifs, 75 000 $t.an^{-1}$ d'alumines activées, 400 000 $t.an^{-1}$ d'argiles et 25 000 $t.an^{-1}$ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant: sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores**.**

## B.II.1 Principaux adsorbants

### B.II.1.1 Charbon actif

Ce sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement à partir d'un grand nombre de matière organique (végétale, animale ou minérale). Ils sont obtenus par attaque chimique ou thermique. Une partie de la matière première est détruite pour laisser le squelette carbonisé, il en résulte une importante porosité interne tout en conservant les caractéristiques de matériau.

Les charbons actifs sont caractérisés par des surfaces spécifiques : $U_s$=400 à 1500 $m^2/gr$, une masse volumique $\rho_m$= 0.6 à 1 $g/cm^3$, un volume à vide $V_a$ = 0.5 à 1.1 $cm^3/gr$ et une porosité $\varepsilon$ = 50 à 70 %.

Le charbon actif est employé pour l'adsorption de gaz et pour traitement des eaux contaminées par les substances organiques **[66 ,67].**

### B.II.1.2 Gel de silice

Les gels de silice sont préparés par précipitation de silice sous forme d'un hydrogel, en faisant agir un acide (chlorhydrique ou sulfurique) sur une solution de silicate de sodium.

C'est un corps poreux de diamètre de 20 à 80 A°, de surface spécifique $M_s$ = 350 à 800 $m^2$/gr, de volume poreux de 0.35 à 0.5 $cm^3$/gr et de densité réelle $d_r$ = 1 à 1.2 **[65,66]**.

### B.II.1.3 Autres adsorbants

En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

#### a) Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

#### b) Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 $m^2.g^{-1}$). Ces solides 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.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

#### c) Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 $m^2.g^{-1}$; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

# Partie C: AQUATEXTILE

## C.I. Introduction

Les fibres textiles sont des matières premières servant à l'élaboration d'étoffes, initialement destinées à la confection de vêtements, de linge de maison et de tissus d'ameublement, de bâches et toiles de tente, de voiles etc... En outre, leur coût relativement bas et leur aspect réaliste a permis un développement conséquent avec des domaines d'application, beaucoup plus techniques, nouveaux.

Ils sont d'origine végétale, animale, minérale ou chimique (artificielle ou synthétique). Les fibres ou fils synthétiques sont réalisés à partir des polymères obtenus par synthèse de composés chimiques. Les fibres artificielles sont fabriquées, entre autres, à partir de cellulose régénérée.

Les nouvelles fibres textiles sont soit des fibres classiques optimisées, ou aux propriétés inusitées récemment mises en valeur, soit issues de matières nouvellement présentées sous forme de fibres, soit enfin issues du filage de nouveaux polymères (ex. Aramide) **[71]**.

## C.II. Procédé de fabrication des Aquatextiles

Il est bien connu que la technique de tricotage aux aiguilles, actuellement totalement automatisée, constitue le principal procédé pour fabriquer une nappe textile par enchevêtrement de fils en une série de boucles **[68]**. En effet, dans la fabrication de l'Aquatextile, une adaptation du métier à tricoter circulaire est utilisée. L'alimentation de la machine se fait à partir de rubans de fibres en polymère préalablement frisées et cardées, pour être ensuite tricotées sous forme de nappe continue (figure 1). Lors de l'opération de tricotage, les fibres greffées dans les mailles du tricot a l'aide d'une aiguille font saillie sur une des faces du tricot constituant ainsi la fourrure (figure 2).

Comme traitement de finition, un grattage est effectué pour éliminer les fibres non correctement fixées au soubassement et le textile subit une régulation de la hauteur (Aquatextile rasée) produisant une longueur de poils variant généralement de $10^{-3}$ à 0,06 m **[69]**. La densité moyenne de l'Aquatextile résultant en fibres est alors de l'ordre de $8.10^{4}$ fibres/$cm^2$ **[70]**.

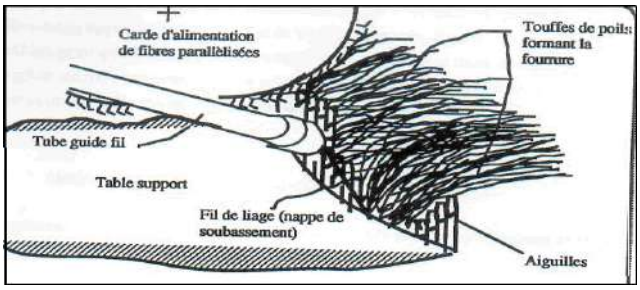



**Figure 1:** Alimentation en fibre et formation de la maille par tricotage, d'après **[69]**.

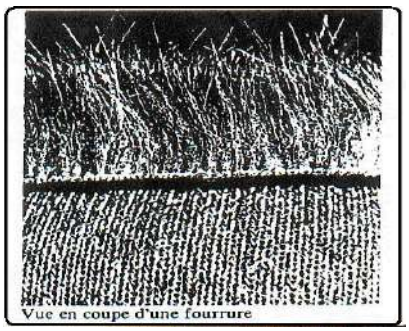



**Figure 2 :** Vue en coupe d'un Aquatextile de type textile.

## C.III. Les fibres textiles chimiques

A coté des fibres classiques d'origine animale (poils et soie) et végétale (fibres naturelles cellulosiques surtout), les anciens ont utilisés diverses fibres comme l'amiante, le byssus, ou des matériaux étirés en lames ou en traits-or ,argent, cuivre, bronze, pour confectionner des fils d'ornement ou des galons.des fils de verre ont même été trouvées dans un tombeau égyptien **[72]**.

Bien que depuis 1664 Robert Hooke imagina de fabriquer des filaments à partir de matière organiques ne se présentant sous forme de fibres dans la nature, ce n'est qu'en 1885 que le comte Hilaire de Chardonnet mit au point une fabrication industrielle d'une matière textile à base de nitrate de cellulose, qu'il appela « soie artificiels ».

A partir de 1920 H Staudinger imagine le concept de la macromolécule. Ce savant prouve que les macromolécules linéaires, formées par enchainement en ligne de « motifs de base», sont aptes à constituer des corps fibreux (fibrillaires) formés par l'assemblage en faisceaux parallèles de nombreuses macromolécules, plus ou moins imbriquées **[72]**.

En 1954, grâce aux catalyseurs de Ziegler-Natta, la polymérisation sans ramification des oléfines, et notamment du polypropylène, conduit à la fabrication des fibres polyoléfiniques.

### C.III.1. les fibres artificielles

La matière première de base est essentiellement la cellulose extraite des bois résineux ou feuillus, en particulier le hêtre, par des procédés s'apparentant à ceux qui sont utilisées pour les pates à papier **[73]**.

### C.III.2. les fibres synthétique

La synthèse de macromolécules linéaires pour la fabrication de fibres à été essentiellement développée par Carothers. En faisant réagir entre elles de petites molécules linéaires comportant, il se forme des enchaînements linéaires réguliers d'éléments de structure identique (« motifs de base ») avec un degré de polymérisation réglé par les conditions de la réaction **[74]**.

La nature des fonctions détermine la classe des polymères obtenus par polyaddition ou par polycondensation. On peut subdiviser ces fibres synthétiques en deux sous-classes:

- ***Les organiques*** dont les principales familles chimiques sont les polyamides, les polyesters, les polyacryliques, le polychlorure de vinyle, les vinyliques, les polyoléfines.
- ***Les inorganiques*** (verre, carbone, bore, Carbure de Silicium, Céramique)

## C.VI. Domaine d'emploi des fibres textile synthétique

Deux sortes de domaines d'emploi sont envisageables pour des fourrures textiles:

### C.VI.1. Domaine traditionnels

L'usage des fourrures synthétiques est bien établi dans certaines applications dites traditionnelles comme dans l'habillement (manteaux), l'ameublement (tapis) et dans la fabrication d'articles de loisirs (jouet en peluches).

### C.VI.2. Domaine nouveaux

Incontestablement, c'est dans des domaines technologiques avancés que l'utilisation des Aquatextiles en fourrures synthétiques est appelée à bouleverser la conduite de certains procédés. En effet, du à leur contexture très poreuse et à leur mode de liage, les fourrures peuvent être des supports idéaux pour le développement de micro-organismes, par conséquent, les applications suivantes peuvent être envisagées **[69]**:

- Epuration des eaux résiduaires peu chargées.
- Production d'eau potable.

- Traitement des jus organiques de différente nature.
- Séparation de fluides poly phasiques.

## C.V. Description d'aquatextile

Les « aquatextile » ou fausses textiles synthétique sont des étoffes textile constitues de longs poils plus ou moins frisés, greffés à des nappes tricotés, trissées ou non tissées (Tissu Jersey), leur structure foisonnante leur permet de répondre à certaines attentes du traitement des eaux **[76]**:

∗ Elles offrent une grande surface d'accueil pour des micro-organismes épurateurs: la structure frisée et foisonnante de la textile, la densité des fibres qui la composent (Densité de 0.9 qui est inférieur à celle de l'eau), ainsi que son immersion dans l'eau donnent au aquatextile une structure tridimensionnelle lâche. Cette propriété confère à l'aquatextile un avantage majeur: la grande surface de contact permet d'atteindre des concentrations élevées en micro-organismes. Par conséquent, le rendement épuratoire est très élevé, ce qui permet d'augmenter considérablement la capacité d'enlèvement des composés organique **[77]**.

∗ Leur hétérogénéité transversale donne à la nappe de soubassement une tendance à s'écouler sur elle-même, permettant de concevoir des filtres de géométrie complexe qui engendrent des applications nouvelles telles que la filtration radiale.

∗ La longueur des poils frisés améliore la cohésion d'une structure enchevêtrée ayant un pouvoir de rétention élevé.

∗ Des traitements appropriés des fibres synthétiques peuvent modifier leurs propriétés d'adhésion et d'échange avec leur milieu environnant.

∗ Ces garnissages présents, en outre, l'avantage de tenir peu de place lorsqu'ils ne sont pas en fonctionnement ce qui facilite leur transport et les moins couteux **[71, 75, 78].**

## C.VI. Rôle, fonction et propriétés de l'aquatextile

Le caractère principal des aquatextiles est de présenter grâce à l'enchaînement des fibres une surface de contact élevée vis-à-vis du fluide environnant. Ceci leur confère un double rôle : hydraulique et épurateur **[70]**.

**a)** Le rôle hydraulique des aquatextiles peut être un rôle d'écran (filtration frontale ou tangentielle).

**b)** Le rôle d'épurateur consiste à être une structure de fixation de micro-organismes bio transformateurs des matières biodégradables dissoutes dans un liquide en contact.

Pour clarifier un peu les utilisations potentielles, nous avons regroupé et relié logiquement les rôles, fonctions et propriétés de l'aquatextile selon la figure 3.

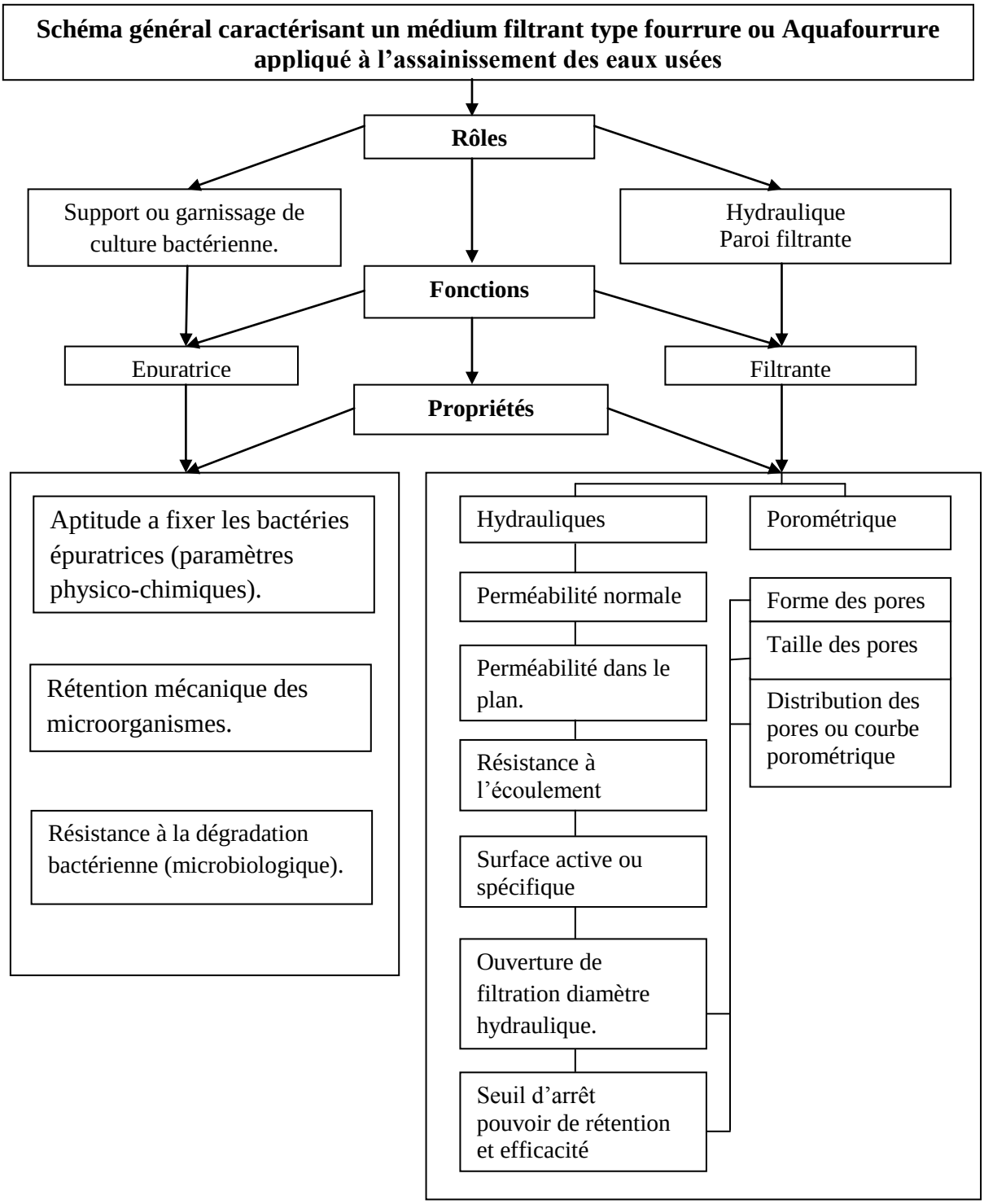



**Figure 3**: Schéma général des fonctions et propriétés de l'Aquatextile, d'après **[79].**

Dans cette présente partie de notre étude, nous nous sommes occupés à l'expérimentation relative à l'élimination des cations de cuivres ($Cu^{2+}$), présentes dans une solution de $CuSO_4$, en se basant sur le principe d'adsorption.

Cette expérimentation à été conduite sur trois aspects essentiels:

Le premier est relatif au traitement préliminaire en vue d'obtenir un matériau chargé d'Aliquat336. Le test préliminaire se résume dans les étapes suivantes:

- Traitement préliminaire des fibres synthétiques de PET.
- L'optimisation des conditions optimales d'adsorption d'aliquat336 sur les fibres synthétiques de PET.

Le deuxième aspect est relatif à l'étude et la caractérisation physiques par des tests spectroscopique par FTIR (appareil type Schimadzu, model M850, équipé d'une station d'acquisition et d'analyse spectrale).

Enfin on termine par un troisième aspect essentiel est relatif à l'étude d'élimination d'un métal lourd qui est le cuivres par les fibres de PET traites.

## II.1. Test préliminaires

### II.1.1. Introduction

Dans cette partie nous allons mettre au point un matériau chargé à base d'Aliquat336 sur un support de nature synthétique: aquatextile.

Cette partie expérimentale est relative à la détermination des valeurs optimales de tous les paramètres ayants une influence sur notre travail afin d'élaborer un matériau adsorbant qu'on pourra l'utiliser pour adsorber et éliminer les ions de cuivre présent dans une solution synthétique aqueuse.

### II.1.2. Description du matériau utilisé

L'aquatextile utilisé dans notre étude est un adsorbant polymérique de nature synthétique à base de polyéthylène téréphtalate (PET).

Polyéthylène téréphtalate (Fig. II.1) est un polyester semi-cristallin, avec d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et de résistance chimique. Il est non ionique, hydrophobique et il a une grande surface spécifique et donc une surface de contact élevé vis à vis du fluide

environnant. PET offre de nombreux avantages différents et peut être trouvé dans de nombreuses formes différentes, du semi-rigide à rigide **[80 ,81]**.



**Figure II.1:** Aqutextile de type PET.

Le polyéthylène téréphtalate est obtenu par polycondensation d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique. Les figures suivantes (Fig. II.2 et Fig. II.3) présentent à la fois la structure chimique du polymère constituant l'aquatextile et sa caractérisation morphologique effectué par microscopie électronique à balayage (MEB).

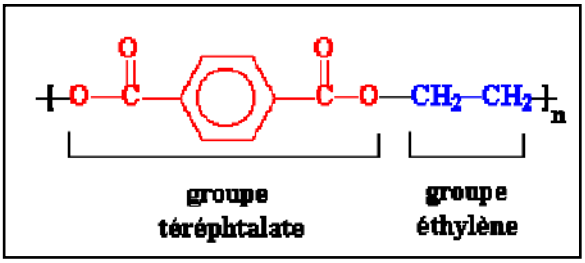



**Figure II.2:** Structure chimique de PET.

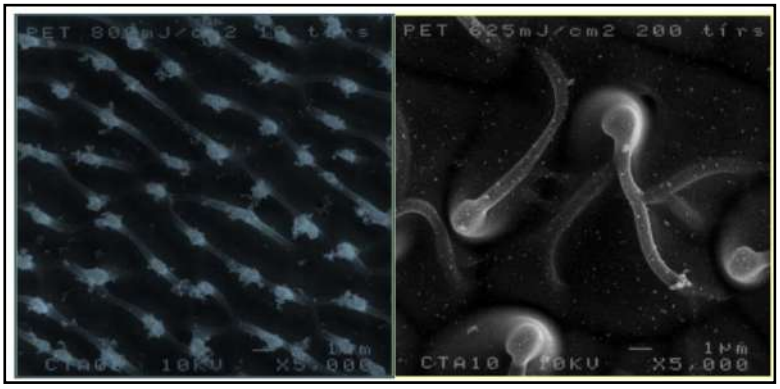



**Figure II.3:** Vue microscopique des fibres d'Aquatextile de type PET **[82]**.

### II.1.3. Description de l'Aliquat336

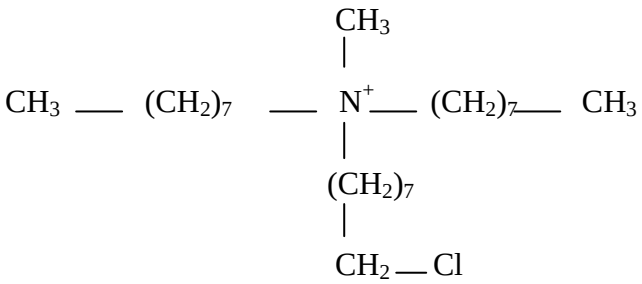
L'aliquat336 (figure II.4), un ammonium quaternaire, est un liquide très visqueux de couleur orange pale, hygroscopique et stable.

C'est un produit tensio-actif cationique, la charge positive confère à la molécule le pouvoir de se fixer sur des surfaces inertes **[83-85]**.



**Figure II.4**: Solution d'aliquat336.

***Structure chimique:***




***La formule brute :*** $C_{25}H_{54}N.CL$

***Masse Moléculaire:*** 404.17 g/mol

***Nomenclature :***

- 1-octanaminum.
- N-methyl-N, Ndioctyl chloride ammonium.
- Methyl strictly ammonium chloride.
- Tricaprylmethylammonium chloride.

***Nom commercial courant:***

- Capriquat.
- Tomac
- Méthyltricopylammonium chloride.

- Tri-n-octyl Méthyl ammonium chloride.

### II.1.4.Traitement préliminaires des fibres de PET

Dans le but d'avoir de bons résultats, les fibres de PET (figure II.5) et avant leur utilisation expérimentale, subissent un traitement simple schématisé par l'organigramme ci- dessous (figure II.6).



**Figure II.5**: Fibres synthétique du type PET.

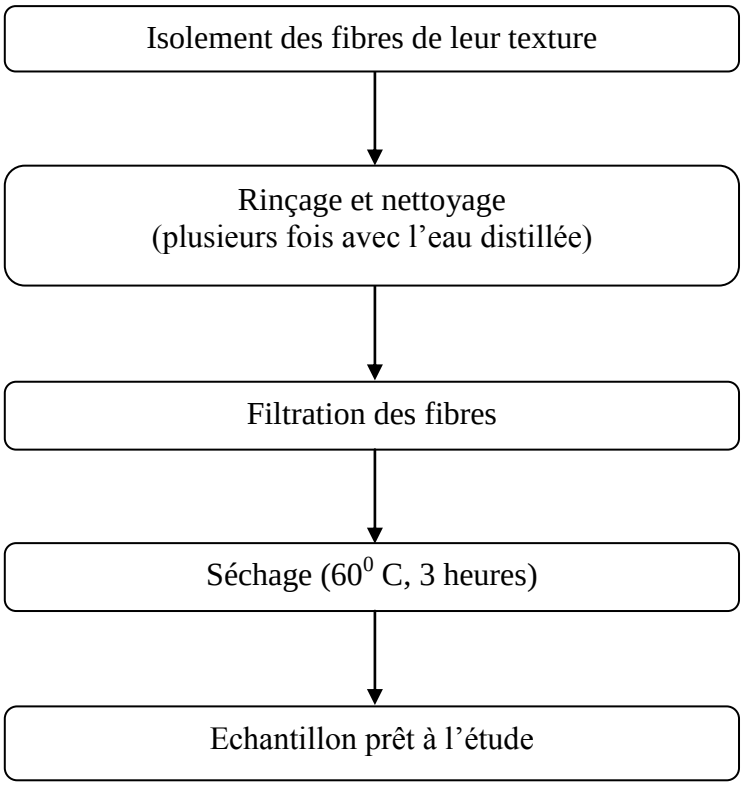



**Figure II.6**: schéma récapitulant les étapes du traitement préliminaire des fibres d'aquatextiles.

➢ **L'effet de nettoyage avec de l'eau distillée**

Le nettoyage avec de l'eau distillée à pour but d'éliminer toute trace de poussière et d'impureté des fibres d'aquatextiles en gardant leurs propriétés.

➢ **L'effet du séchage**

Pour assurer un bon contact entre l'adsorbant et l'adsorbat on doit éliminer toute trace d'eau existante par le séchage.

## II.1.5.Matériels et produits utilisés

### A- Matériels utilisés

La réalisation de nos expériences exige la disponibilité de:

- Erlèn Meyer
- Fiole à jaugé
- Burette
- Pipette
- Bain-marie
- Agitateur magnétique
- Balance électronique
- Thermomètre

### B- Produits utilisés

- Aliquat336 ($C_{25}H_{54}NCl$).
- Acétate de mercure ($(CH_3COO)_2Hg$).
- Cristal violet ($C_{25}H_{30}CN_3$).

Et comme solvant organique, nous avant utilisé:

- Acide acétique anhydre ($(CH_3CO)_2O$).
- Acide acétique glacial($CH_3COOH$).
- Acide perchlorique($HCLO_4$).
- Chloroforme($HCCL_3$).
- Toluène ($C_6H_5CH_3$).
- Hexane ($C_6H_{14}$).
- Acétone.
- Ether.

### II.1.6.Etude cinétique d'adsorption

L'étude expérimentale à été réalisée sur un support de nature synthétique et qui présente un intérêt très important notamment dans le domaine du traitement des eaux: c'est l'aquatextile.

En raison de propriétés relatives à l'adsorption de l'aliquat336, les expériences ont été effectuées dans un milieu non aqueux.

Après un simple nettoyage avec de l'eau purifiée et un séchage à 60°C, les fibres de PET sont imprégnées dans la solution d'aliquat336 dans les conditions suivantes:

- La masse de l'adsorbant (aquatextile); $M_s$= 0.02 g.
- La concentration initiale de l'aliquat336; $C_i$ = 40.416 g/l.
- Le volume d'imprégnation; V = 20 ml.
- La température ambiante; T = 26 $^0$C.
- Le solvant organique utilisé: chloroforme.

Après imprégnation et filtration, le dosage de l'aliquat336 a été effectué par une méthode volumétrique.

#### II.1.6.1. Dosage volumétrique

#### A/ Les réactifs utilisés

* Solution d'acide perchlorique 0.1 N dans l'acide acétique glacial.
* Acide acétique glacial.
* Acétate de mercure 5% en poids dans l'acide acétique glacial.
* Cristal violet 0.1% en poids dans l'acide acétique glacial.
* Acide acétique anhydre.

#### B/ La procédure

- Transférer l'échantillon à doser dans un bécher.
- Ajouter 100 ml de l'acide acétique anhydre, puis 10 ml de l'acétate de mercure.
- Mélanger l'ensemble pendant 10 min.
- Ajouter quelques gouttes de cristal violet.
- Titrer avec la solution d'acide perchlorique jusqu'à la disparition de la couleur violette et l'apparition de la couleur jaune verdâtre (figure II.7).

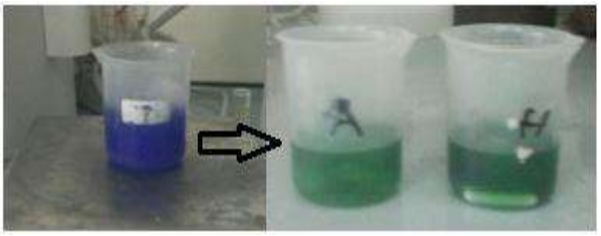
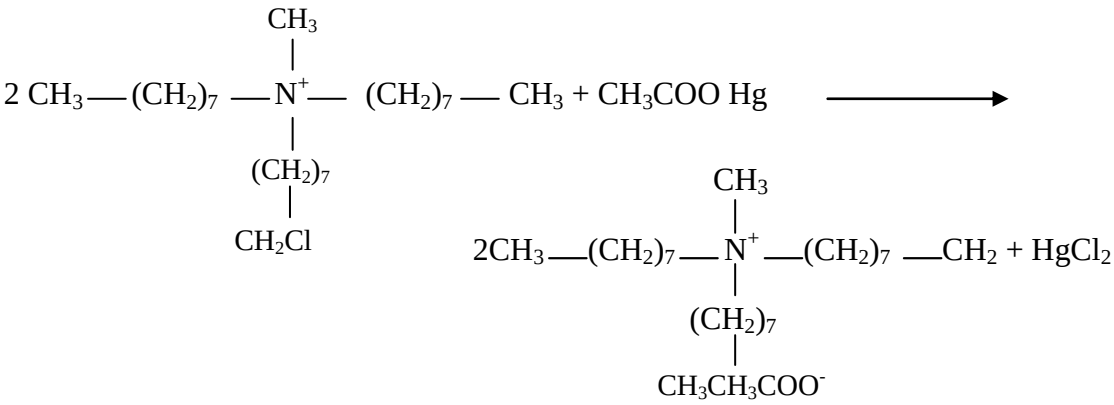


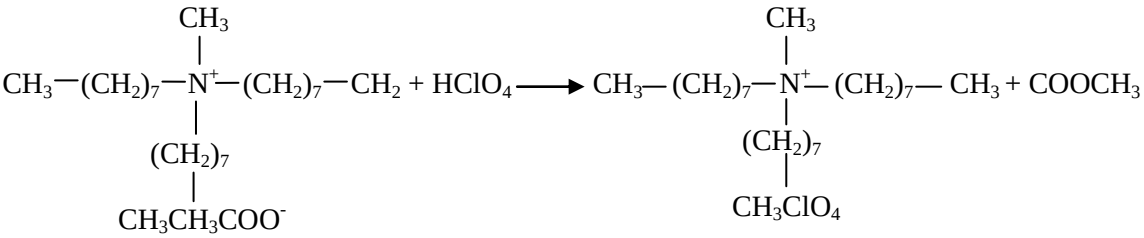
**Figure II.7:** Changement de couleur de la solution d'aliquat336, en contact avec les fibres l'aquatextile, après le dosage.

❖ **Effet de la solution d'acétate de mercure et d'acide perchorique**

L'ajout d'acétate de mercure à la solution d'aliquat336, après l'ajout d'acide acétique glacial, qui est un support, donne naissance à une réaction entre l'aliquat336 et l'acétate de mercure selon le protocole suivant:



Le composé résultant réagit avec l'acide perchlorique selon la réaction suivante:



## II.1.6.2.Calculs et résultats

La capacité d'adsorption (quantité adsorbée) d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface

spécifique, structure et type de particules, le constituant etc…). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante **[86]**:

$$Q = \frac{C_i - C_f}{M_s} V \qquad (1)$$

Avec:

- Q : Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$).
- $C_i$ : Concentration initiale du substrat ($mg.l^{-1}$) à t = 0.
- $C_f$ : Concentration du substrat ($mg.l^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V : Volume de la solution (litre).
- $M_s$ : Masse du support (g).

Après être mise en contact avec les fibres d'aquatextiles de PET, la solution d'aliquat336 subit des prélèvements successifs à des temps comprissent entre 0 et 120 minutes afin de déterminer les concentrations d'Aliquat336 non adsorbée.

L'étude de la cinétique d'adsorption consiste à suivre l'organigramme suivant

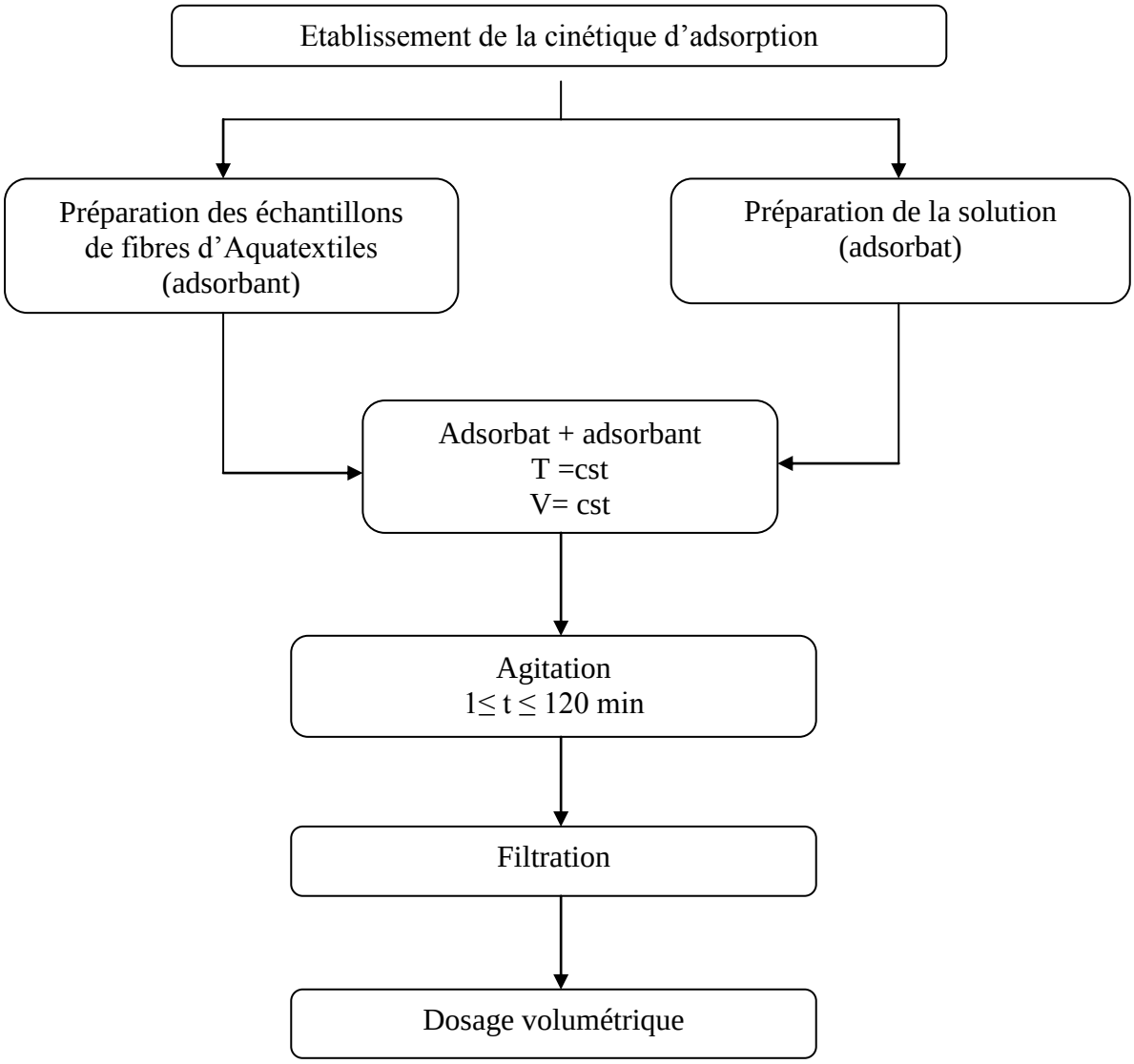
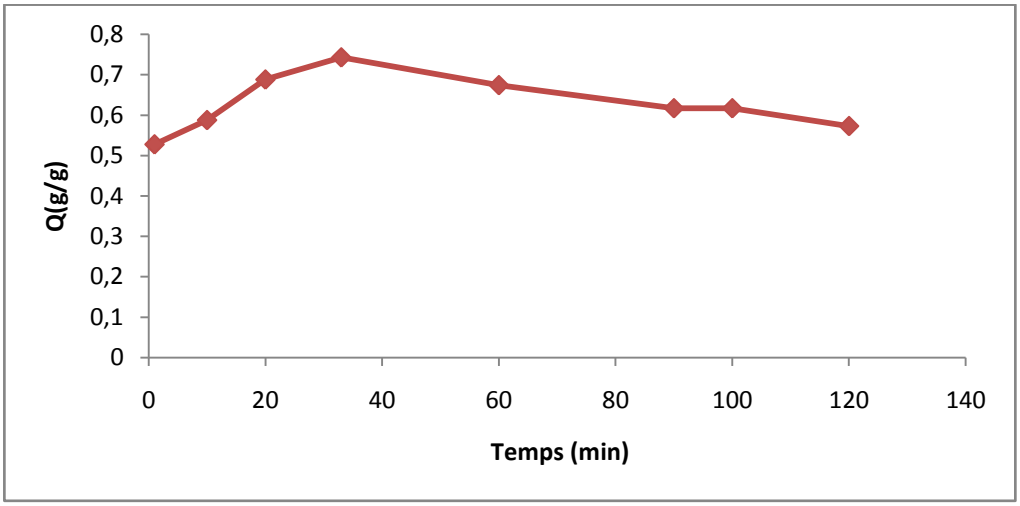



**Figure II.8**: schéma d'établissement de la cinétique d'adsorption.

Les tests d'imprégnations effectués en milieu non aqueux sur les fibres de PET nous en permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau (II.1).

**Tableau II.1**: Variation de la quantité d'adsorption d'Aliquat336 sur les fibres de PET en fonction du temps.

| **t (min)** | 1 | 10 | 20 | 33 | 60 | 90 | 100 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **V (ml)** | 2.30 | 2.34 | 2.41 | 2.45 | 2.40 | 2.36 | 2.36 | 2.33 |
| **$C_f$ (g/l)** | 35.1443 | 34.5435 | 33.5402 | 32.9926 | 33.6800 | 34.2508 | 34.2508 | 34.2518 |
| **Q (g/g)** | 0.5271 | 0.5872 | 0.6875 | 0.7423 | 0.6736 | 0.6165 | 0.6165 | 0,61642 |




**Graphique II.1**: Cinétique d'adsorption de l'Aliquat336 sur les fibres en PET.

### II.1.6.3. Analyse et discussion des résultats

Le graphique II.1, ou nous avons représenté la variation de la quantité d'adsorption de l'aliquat336 en fonction du temps, illustre la cinétique d'adsorption correspondante aux fibres d'aquatextiles en PET utilisés dans les conditions expérimentales étudiées (T°,...etc).

Les résultats présentés dans le graphique II.1 montre clairement que le phénomène d'adsorption est établi rapidement. Nous avons, dès la première minute, une capacité d'adsorption de 0.5271 gramme d'aliquat336 par gramme de fibres.

Après environ 1 heure du contact, nous avons remarqué que la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps est très faible. L'équilibre est donc atteint après 1 heure du contact.

A un temps égale à 33 min, nous avons trouvé que la quantité adsorbé est maximale avec une valeur de 0.7423 g/g alors $t_{(optimal)}$ = 33 min.

### II.1.7. Etude thermodynamique

L'étude de l'effet de quelques facteurs thermodynamique sur l'adsorption est très important, surtout la température, car quelque soit le type d'adsorption, ce phénomène est accompagné d'un dégagement de chaleur et l'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en solution d'adsorption.

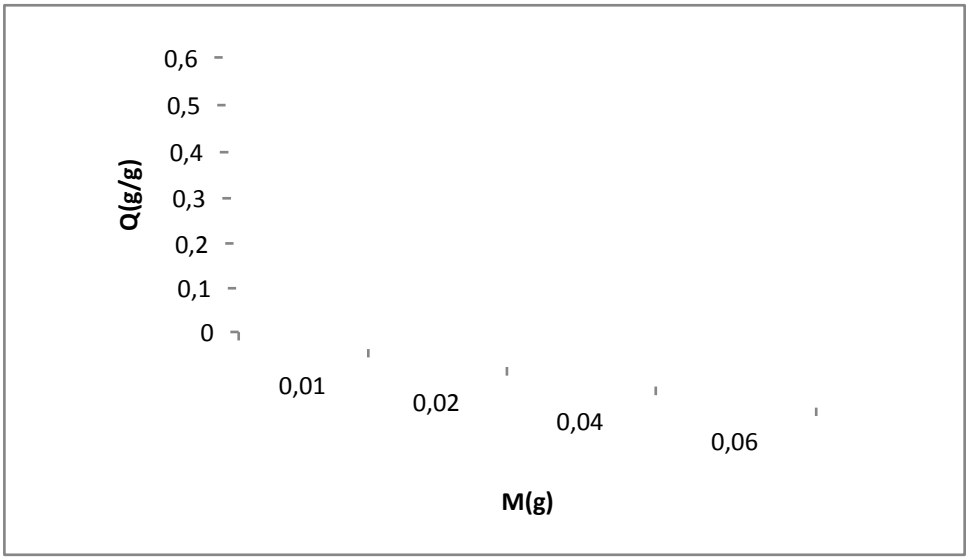
### II.1.7.1. Influence de la masse d'adsorbant

Les conditions de travail

- La concentration initiale de l'aliquat336; $C_i$ = 40.416 g/l.
- Le volume d'imprégnation ; V = 20 ml.
- La température ambiante; T = 26 $^0$C.
- Le temps de contact; t = 33 min.
- Le solvant organique ; chloroforme.

**Tableau II.2:** Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $M_s$ (g) | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.06 |
| V (ml) | 2.27 | 2.39 | 2.25 | 2.19 |
| $C_f$ (g/l) | 37.7771 | 33.8209 | 35.9253 | 36.9095 |
| Q (g/g) | 0.5277 | 0.6595 | 0.2245 | 0.1168 |




**Graphique II.2**: La variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.

L'analyse du graphique II.2, montre clairement que l'adsorption est meilleur (Q = 0.6595 g/g) pour une masse de fibres d'aquatextile en PET de 0.02 g. Cette dernière représente la masse optimale $M_{s\ (optimale)}$.

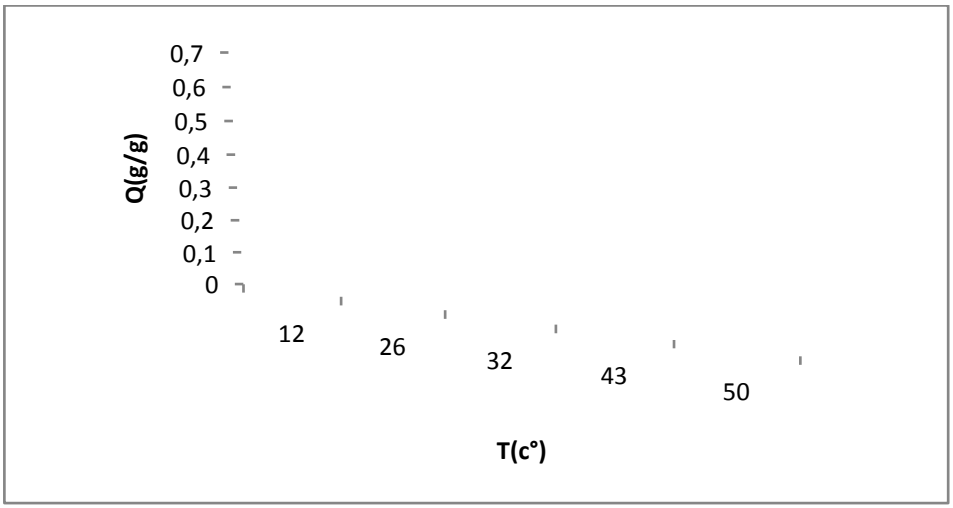
### II.1.7.2. Influence de la température

Les conditions de travail:

- La concentration initiale de l'aliquat336; $C_i$ = 40.416 g/l.
- Le volume d'imprégnation; V = 20 ml.
- Le temps de contact; t = 33 min.
- La masse de l'adsorbant (fibres de PET); $M_s$ = 0.02 g.
- Le solvant organique ; chloroforme.

**Tableau II.3**: Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température.

| T ($^0$C) | 12 | 26 | 32 | 43 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| V (ml) | 2.36 | 2.38 | 2.30 | 2.27 | 2.20 |
| $C_f$ (g/l) | 34.2508 | 33.9630 | 35.1443 | 35.6088 | 36.7418 |
| Q (g/g) | 0.6165 | 0.6453 | 0.5271 | 0.4807 | 0.3674 |




**Graphique II.3**: La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température.

Les résultats représentés sur le graphique II.3 montre que l'adsorption est maximale, avec une quantité Q = 0.6453 g/g, à une température de 26 $^0$C.

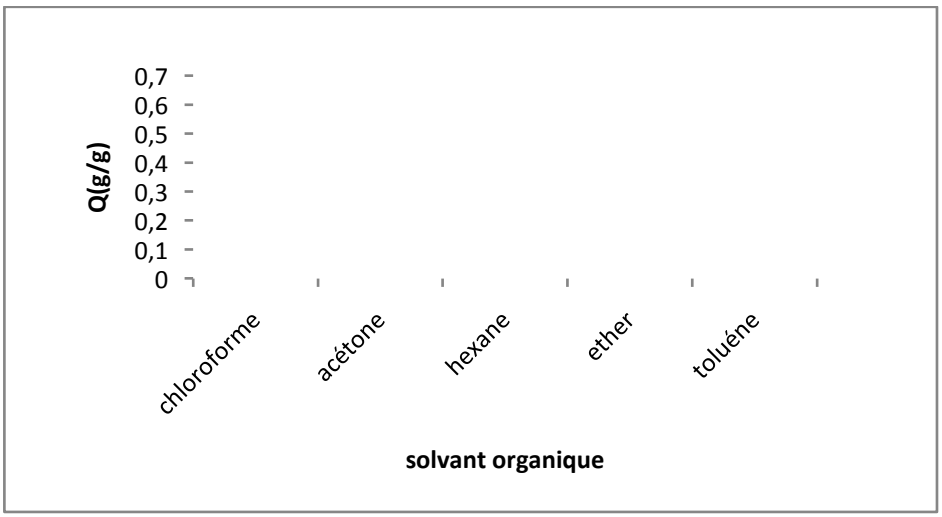
### II.1.7.3. Influence des solvants organiques utilisés

Les conditions de travail:

- La concentration initiale de l'aliquat336; $C_i$=40.416 g/l.
- Le volume d'imprégnation; V = 20 ml.
- Le temps de contact; t = 33 min.
- La masse de l'adsorbant (fibres de PET); $M_s$ = 0.02 g.
- La température ambiante; T = 26 $^0$C.

**Tableau II.4**: Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction des solvants organiques.

| Solvant | Chloroforme | Acétone | Hexane | Ether | Toluène |
|---|---|---|---|---|---|
| V(ml) | 2.41 | 2.39 | 2.36 | 2.35 | 2.27 |
| $C_f$ (g/l) | 33.5402 | 33.8209 | 34.2508 | 34.3965 | 35.6088 |
| Q (g/g) | 0.6875 | 0.6595 | 0.6165 | 0.6019 | 0.4807 |




**Graphique II.4**: Influence du solvant organique sur l'adsorption.

Le chloroforme, ce qui le montre le graphique II.4, est le solvant organique avec lequel l'adsorption est maximal à une quantité d'adsorption de Q = 0.6875 g/g.

### II.1.7.4. Influence de concentration initiale

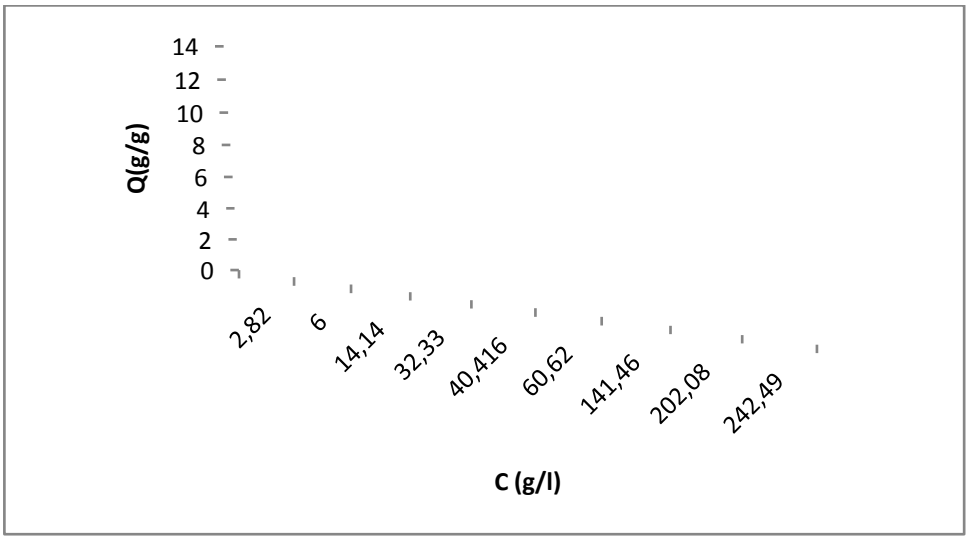
Les conditions de travail:

- Le volume d'imprégnation; V = 20 ml.
- Le temps de contact; t = 33 min.
- La masse de l'adsorbant (fibres de PET); $M_s$ = 0.02 g.
- La température ambiante; T = 26 $^0$C.
- Le Solvant organique ; chloroforme.

**Tableau II.5:** Données expérimentales de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale d'Aliquat336.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_i$ (g/l) | 2.82 | 6 | 14.14 | 32.33 | 40.416 | 60.62 | 141.46 | 202.08 | 242.49 |
| V(ml) | 2.10 | 2.07 | 2.12 | 2.30 | 2.38 | 2.41 | 2.54 | 3.60 | 4.30 |
| $C_f$ (g/l) | 2.6834 | 5.7713 | 13.300 | 28.059 | 33.963 | 50.307 | 111.02 | 112.27 | 112.79 |
| Q(g/g) | 0.0136 | 0.0228 | 0.0840 | 0.4271 | 0.6453 | 1.0313 | 3.0438 | 8.9813 | 12.970 |

Nous constatant, selon le graphique II.5, qu'il y a une proportionnalité entre la concentration initiale d'aliquat 336 et la quantité adsorbée donc plus la concentration augmente plus la quantité adsorbée augmente.




**Graphique II.5:** La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale d'Aliquat336.

### II.1.8. Conclusion

Dans le but d'obtenir un matériau adsorbant à base d'aliquat336 supporté sur des fibres de type polyéthylène téréphtalate (PET), nous avons procédés à une étude préliminaire. Cette dernière nous a permis de:

- Constater que le processus d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres à savoir: la concentration de l'adsorbat, la température du milieu de travail, la masse de l'adsorbant, le temps de contact adsorbat-adsorbant, ...etc.
- Trouver les valeurs optimales avec lesquelles la capacité d'adsorption de l'aliquat336 par les fibres de type PET est maximale.

Les fibres de PET traités dans les conditions optimales:

- Concentration d'aliquat336 = 242.49 g/l
- Masse des fibres de PET = 0.02 g
- Temps de contact des fibres avec la solution d'aliquat336 = 33 min
- Température = 26°C

Seront utilisé dans l'élimination des cations de cuivre.

## II.2. Analyse spectroscopique FTIR

L'analyse spectroscopiques par infra rouge à transformée de fourrier FTIR nous a permis de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques qui nous permettons de connaitre les fonctions chimiques présentes dans le l'échantillon analysé.

Avec un spectromètre infra rouge à transformée de fourrier FTIR de type Schimadzu, model M850, équipé d'une station d'acquisition et d'analyse spectrale, nous avons effectué une analyse spectroscopique pour un échantillon d'aliquat336 pur (adsorbat), les fibres d'aquatextiles de type PET (adsorbant) non traité et traité.

Les deux figures II.9 et II.10 représentent le spectre FTIR de notre matériau fibreux brut (non traité) et le spectre FTIR des fibres de PET trouvé dans la littérature, respectivement.

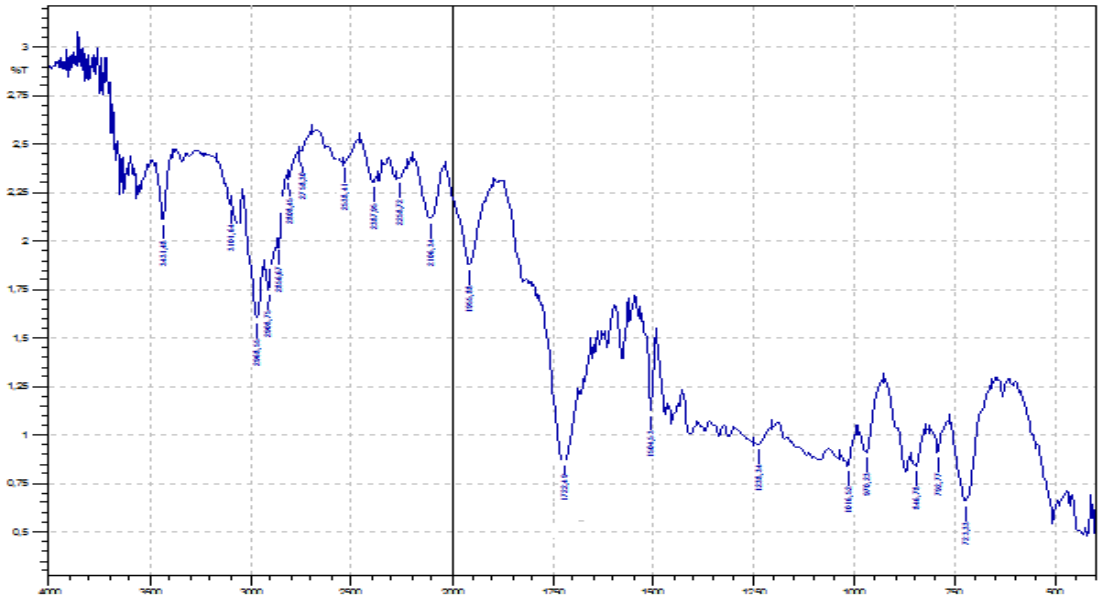


**Figure II.9**: Spectre FTIR de notre matériau fibreux brut non traité.

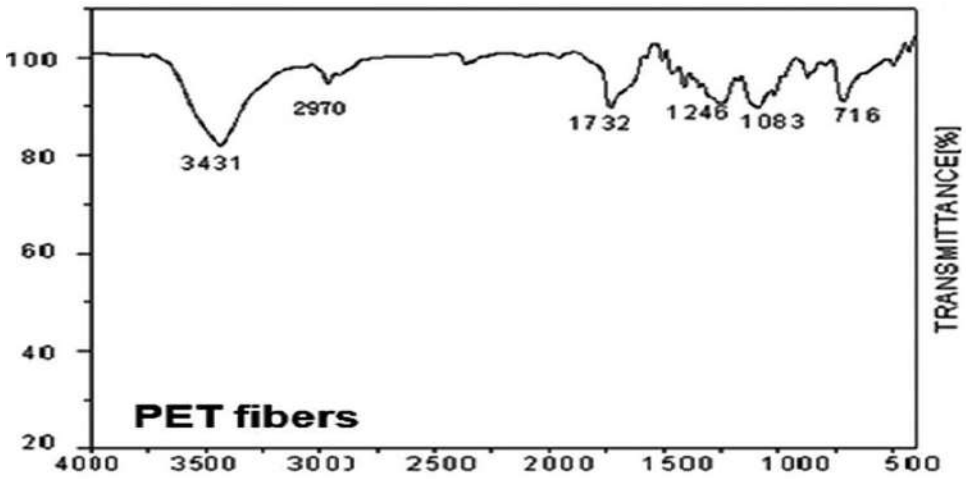



**Figure II.10**: Spectre FTIR des fibres de PET selon **[87].**

L'analyse du spectre obtenu, figures II.9, permet de relever plusieurs bandes caractéristiques. Les bandes les plus importantes observées sont:

- ◊ Une bande d'absorption située aux alentours de 2960 $cm^{-1}$.
- ◊ Une bande d'absorption située à 3431 $cm^{-1}$.
- ◊ Une bande d'absorption à 1722 $cm^{-1}$
- ◊ Une bande d'absorption située aux alentours de 723 $cm^{-1}$.

Les résultats d'analyse FTIR des fibres d'aquatextile de type PET non traité obtenus, est en très bon accord avec les résultats de **[87]** illustré sur la figure II.10, avec l'apparition de pratiquement toutes les bandes qui caractérisent notre matériau.

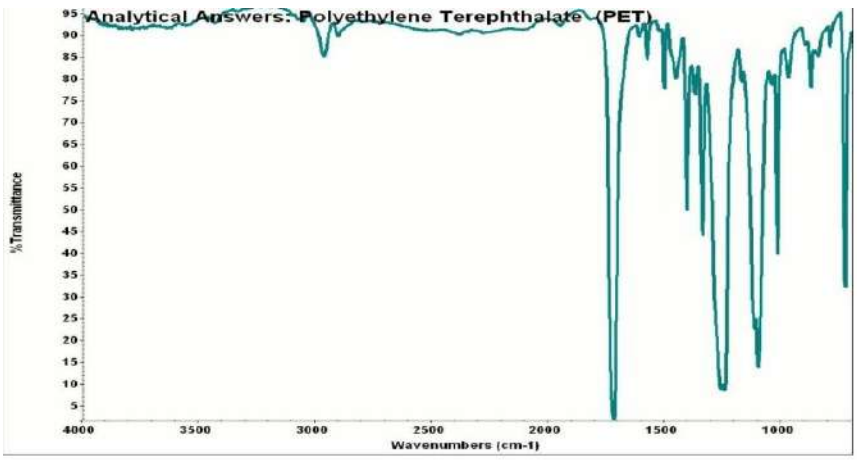



**Figure II.11**: Spectre FTIR de polymère polyéthylène téréphtalate PET.

Selon les données du spectre FTIR de polyéthylène téréphtalate PET trouvée dans la littérature, représenté sur la figure II.11, on remarque qu'il s'agit pratiquement des même pics caractéristiques relatifs aux fibres PET (1700, 2900,...), mais avec une intensité différente.

En conclusion, nous pouvons constater que notre aquatextile est bien du polyéthylène téréphtalate PET pur.

## II.3. Adsorption des ions de cuivre

Les fibres de PET préalablement traité par l'ammonium quaternaire, dans les conditions optimales sont utilisées dans cette étude.

L'objectif de cette partie est l'étude de la capacité de rétention des ions métalliques du cuivre ($Cu^{2+}$) par les fibres traité.

### II.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre :

L'étude de la cinétique de l'adsorption des ions du cuivre par les fibres traités a été effectuée au moyen du dosage par spectroscopie UV- visible.

La spectroscopie UV-visible est basée sur la capacité des molécules d'absorber une radiation électromagnétique.

En pratique, la spectroscopie UV-visible est largement utilisée pour diverses applications dont la détermination des concentrations par utilisation d'une courbe d'étalonnage est la plus connue.

#### II.3.1.1. Matériels et produits utilisés

#### A- Matériels utilisés

La réalisation de nos expériences exige la disponibilité de:

- Spectrophotomètre UV-Visible.
- Erlenmeyer.
- fiole à jaugé.
- Pipette.
- Agitateur magnétique.
- Balance électronique.

#### B- Produits utilisés

- $CuSO_4$.
- Solution d'ammoniaque $NH_3$.

### II.3.1.2. Protocol expérimental

### A/ Etablissement de la courbe d'étalonnage

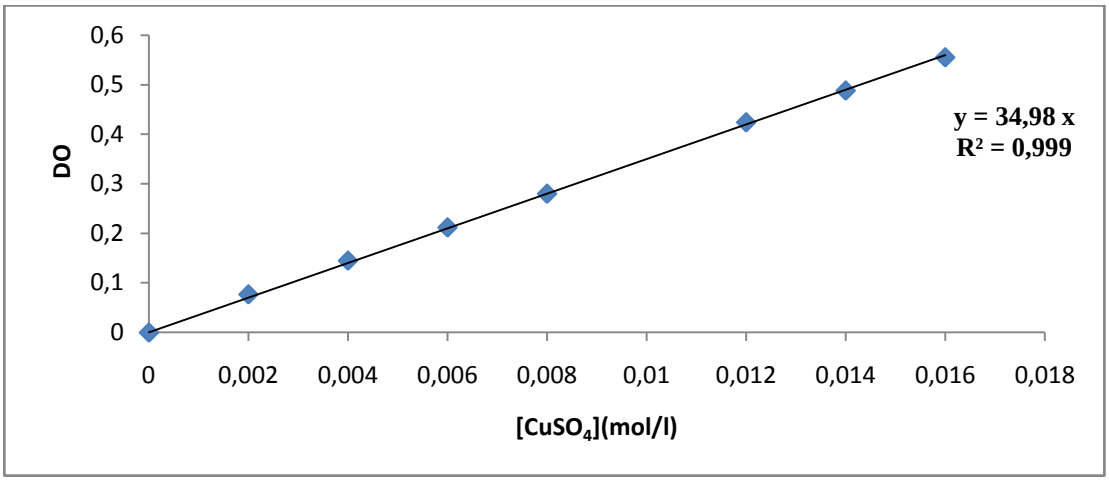
- Préparation d'une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ anhydre de concentration molaire égale à $2.10^{-2}$ M.
- Préparation d'une solution d'ammoniaque $NH_3$ à 1 M.
- Préparation des solutions diluées (8 dilutions), gamme étalon (figure II.12) de 2 mM à 16 mM.
- Mesure de l'absorbance, densité optique DO, des dilutions à une longueur d'onde de 600 nm. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II.6.
- Enfin, la représentation graphique de l'évolution de la DO en fonction de la concentration (DO= f (C)), la courbe d'étalonnage (graphique II.6).



**Figure II.12**: La gamme étalon.

**Tableau II.6**: Absorbance des solutions de la gamme étalon.

| Fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DO | 0 | 0.077 | 0.145 | 0.212 | 0.280 | 0.330 | 0.424 | 0.488 | 0.555 |
| $[CuSO_4]*10^3$ (mol/l) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |




**Graphique II.6**: La courbe d'étalonnage.

Cette graphique DO = f ([$CuSO_4$]) est une ligne droite qui passe par l'origine avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.999$.

## B/ Etude de la cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des cations de cuivre sur les fibres de PET traité est exploitée en deux grandes étapes:

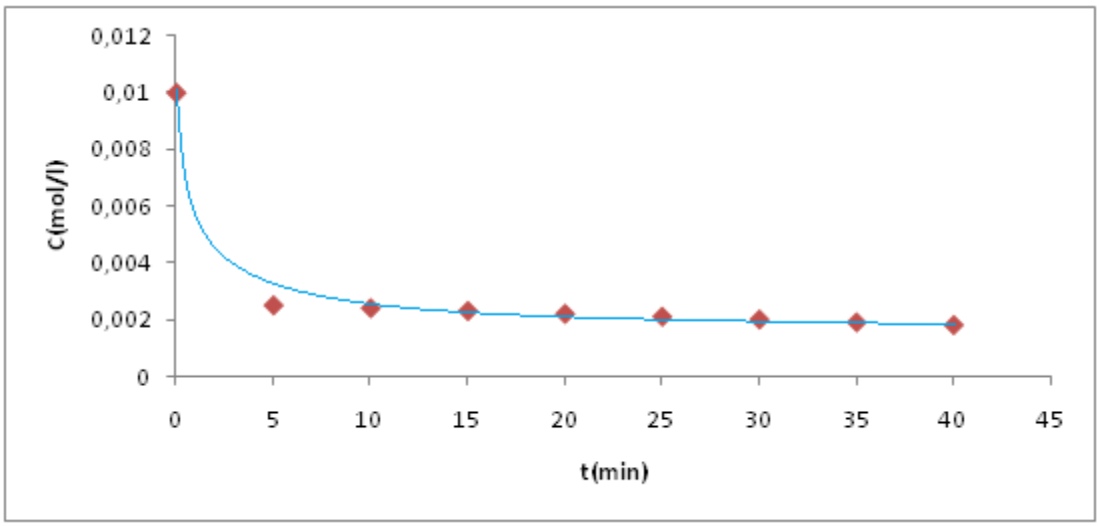
- Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis de l'ion métallique;
- Modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres cinétiques, à savoir la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

### Protocole expérimentale

- Préparer une solution de $CuSO_4$ à une concentration de 0.01M.
- Imprégner les fibres traitées de PET dans la solution du $CuSO_4$.
- Laisser le mélange sous agitation et faire des prélèvements à des instants différents.
- Mesurer l'absorbance, densité optique DO, de chaque prélèvement.
- Calculer la concentration résiduelle des ions de cuivre ($Cu^{2+}$) en utilisant la courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II.7.

**Tableau II.7**: La variation de la concentration du cuivre en fonction du temps.

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [$CuSO_4$] (mol/l) | 0.01 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0021 | 0.002 | 0.0019 | 0.0019 |




**Graphique II.7**: Variation de la concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps.

L'analyse du graphique II.7 montre que la concentration résiduelle des ions de $Cu^{2+}$ est inversement proportionnel au temps. Elle diminue de 0.01 M à 0.0025 M dans un temps de 5 min, puis elle devient pratiquement constante avec une très faible variation.

## Capacité d'adsorption

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption des fibres de PET, noté Q, donné dans l'équation (1) et exprimée en mg de métal ($Cu^{2+}$)/ g de fibres, ou encore par la détermination du taux d'élimination de métal, noté E et exprimé en pourcentage. Il est défini par:

$$E\,(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i}.100 \qquad (2)$$

Sachant que:

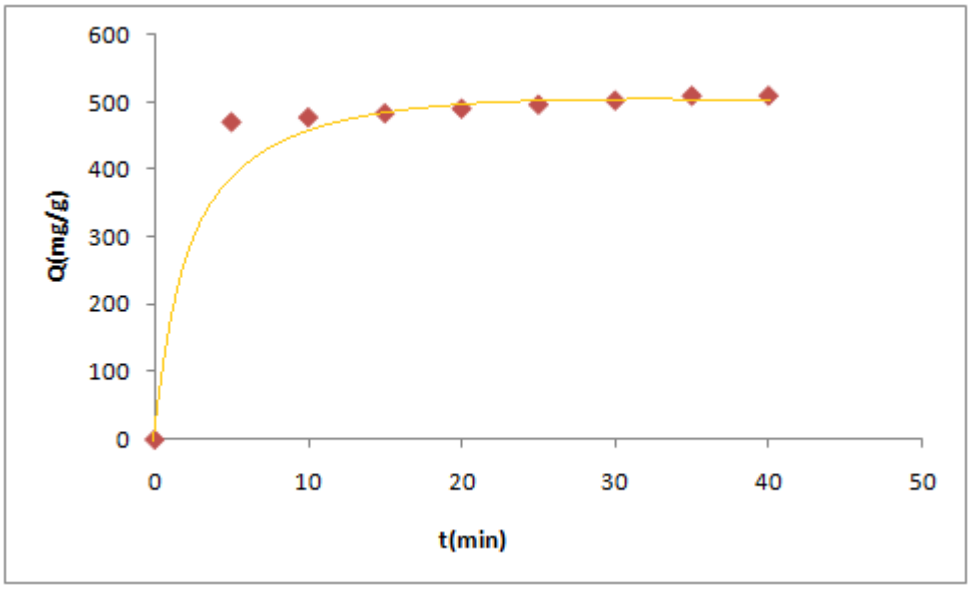
$C_i$ : Concentration initiale du substrat ($mg.l^{-1}$) à t = 0.

$C_f$ : Concentration du substrat ($mg.l^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

Les essais effectués nous permettent d'établir le graphique II.8, correspondant au tableau II.8, ou est reportée l'évolution de capacité d'adsorption des ions métalliques au cours du temps de traitement sur les fibres de PET. Nous constatons que l'adsorption se fait très rapidement.

**Tableau II.8**: La variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Q ($mg.g^{-1}$) | 0 | 471 | 478 | 484 | 491 | 497 | 503 | 510 | 510 |




**Graphique II.8**: Cinétique d'adsorption de $Cu^{2+}$ sur les fibres de PET Traité.

Nous constatons sur le graphique II.8 qu'une élimination relativement rapide a lieu au début du traitement et suivi d'une élimination corrélativement long durant lequel le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre l'équilibre (l'établissement du palier).

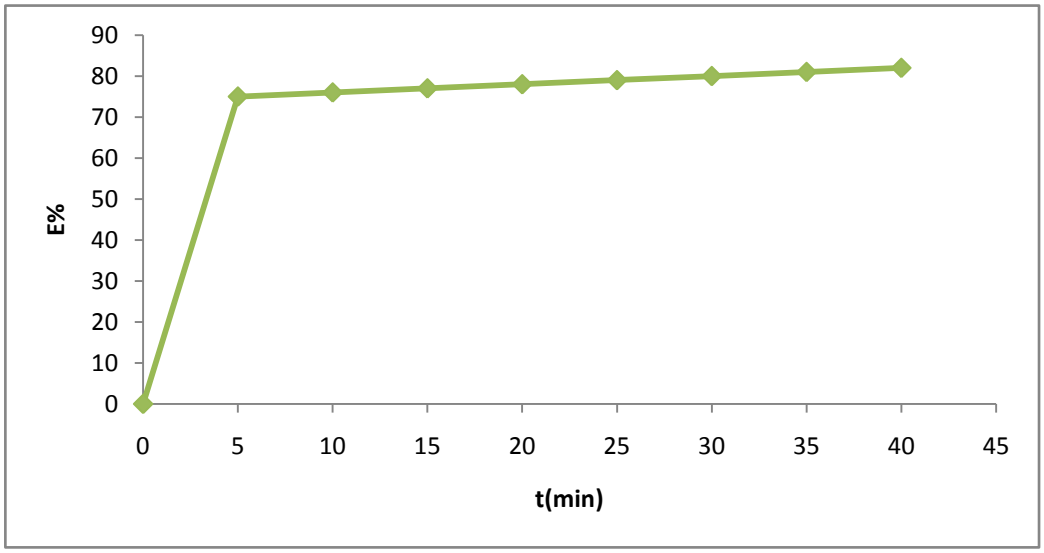
De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption de $Cu^{2+}$ sur les fibres de PET se fait en trois étapes:

1- Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la présence des ite libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 5 min.

2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette étape dure de 5 à 30 minutes.

3- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système: dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constaté ceci est du probablement à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles **[88]**
L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Ces résultats nous permettent d'avoir un aperçu rapide sur la capacité de l'adsorption quant à l'adsorption des ions métalliques $Cu^{2}+$, ainsi qu'à leurs sélectivités. Pour mieux visualiser cette dernière, le taux d'élimination est représenté sur le graphique II.9.




**Graphique II.9:** Taux d'élimination de $Cu^{2+}$ par les fibres de PET.

Les résultats du graphique II.9 montent clairement que la cinétique d'adsorption a été rapide dès les premières minutes avec un taux d'élimination de 75%, puis elle varie lentement ou le taux est entre 75% et 80% au bout de 25min, et au-delà, le taux devient constant.

Cela est expliqué par le fait que les fibres de PET possèdent initialement un grand nombre de cite vacant (ports) donc la tendance de capter plus rapidement les ions de cuivres très concentrés.

Plus le temps de contact adsorbat-adsorbant augmente, plus les ports des fibres sont saturées et la quantité des ions de cuivres est diminuée.

# CONCLUSION GENERALE

La pollution par les métaux lourds est devenue de plus en plus une préoccupation majeur et leur élimination en utilisant des fibres synthétiques un est moyen très efficace et économique.

Dans ce présent travail nous avons voulu faire une étude sur la modification chimique des fibres synthétique de type polyéthylène téréphtalate (PET) par un agent de surface tensioactif, dans le but d'éliminer les ions métallique présent dans une solution synthétique aqueuse. Autrement dit, la préparation d'un matériau adsorbant solide à base d'aliquat 336 supporté sur des fibres synthétique de PET afin de les utiliser dans l'élimination des ions métalliques.

Suivant une méthodologie bien définie, nous avons préparé un matériau adsorbant en se basant sur:

* Une étude cinétique ou nous avons étudié l'effet du temps de contact adsorbat-adsorbant sur le taux d'adsorption.
* Une étude thermodynamique dans laquelle nous avons pu avoir les différents facteurs influant la cinétique d'adsorption à savoir: Température, Concentration initiale de l'adsorbat,...

Une fois modifié, les fibres synthétique de PET sont utilisé dans l'étude de pouvoir éliminer les ions métallique de $Cu^{2+}$.

L'étude de l'adsorption des ions métalliques sur les fibres traités de PET a montré l'efficacité de celui ci à éliminer ces ions, avec une cinétique d'adsorption très rapide ou nous avons marqué un taux d'adsorption de 75% au bout de 5 minutes.

Au final, les résultats de notre étude peuvent être qualifiés d'encourageants et originaux, tous en mettant un accent sur les facteurs influant la cinétique d'élimination des ions qui non pas été étudier en raison de la non disponibilité des produits.

Toutefois, il faut signaler que ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant de le compléter en:

- Etudiant les facteurs influant la cinétique d'élimination des ions de cuivre à savoir le pH, la masse de l'adsorbant, .....
- Etudiant le pouvoir d'éliminer d'autre ions métalliques comme le $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{+2}$ ....etc.
- Incitant à mettre en pratique nos résultats obtenus par l'investigation de la faisabilité de traitement d'effluents industriels réels par les fibres de PET préalablement traité.

# References bibliographiques

**[1]** HARTE J, HOLDREN C, SCHNEIDER R and SHIRLEY C. (1991). Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards. Oxford, England,University of California Press 478p.

**[2]** SCHUURMANN G and MARKERT B. (1998). Ecotoxicology, Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects. John Wiley & Sons Inc. and Spektrum Akademischer Verlag 900p.

**[3]** Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.

**[4]** Blais J.F, Dufresne S and Mercier G. (2000). Etat de développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau, 12(4), 687-711.

**[5]** (1997). Centre SPIN, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne.

**[6]** J.BERTHELIN.PAUL, HENRI BOURRELIER. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion, Académie des sciences, Rappel n°42, Technique et documentation.

**[7]** Fourest E. (1993). Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat, de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France.

**[8]** MOREL R. (1996). Les sols cultivés. Lavoisier, paris.

**[9]** DIETRICH M. (14 mai1998). Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich.

**[10]** ZABAT N. (2000). Étude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités. Thèse de magister, Université d'Annaba.

**[11]** KOZLOWSKI R, GRABOWSKA L. (le 08/10/2003). Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte, www. chanvre-info.ch.

**[12]** SINGH S.P, L.Q.MA, HARRIS W.G. (2001). Heavy metal interactions with clay:sorption and desorption behavior J. environs. qual. 30: 1961-1968.

**[13]** Adem Angers. (1995). juste c, les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration.

**[14]** (1992). inter- environnement – bxl. Pollution par les métaux lourds, cahier de l'environnement n°9.

**[15]** Odum H.T. (2000). ''Heavy Metals in the Environment'', Lewis Publishers London, pp 304.

**[16]** Wang L.K. (2009). ''Heavy Metals in the Environment'', CRC Press Taylor & Francis Group, pp 490.

**[17]** Zhao R, Zhao M, Wang H, Taneike Y, Zhang X. (2006). ''Arsenic speciation in moso bamboo shoot — A terrestrial plant that contains organoarsenic species'',Science of The Total Environment, Vol 371, pp 293-30.

**[18]** Safarzadeh M.S, Bafghi M.S, Moradkhani D, Ilkhchi M.O. (2007). ''A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources'',Minerals Engineering, Vol 20, pp 211-220.

**[19]** Ksheminska H, Fedorovych D, Babyak L, Yanovych D, Kaszycki P, Koloczek H. (2005). ''Chromium (III) and (VI) tolerance and bioaccumulation in yeast: a survey of cellular chromium content in selected strains of representative genera'', Process Biochemistry, Vol 40, pp 1565-1572.

**[20]** Rytuba J.J. (2000). ''Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact'', The Science of The Total Environment, Vol 260, pp 57-71.

**[21]** López-Mosquera M.E, Moirón C, Carral E. (2000). ''Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal levels in the soil and plants'',Resources, Conservation and Recycling, Vol 30, pp 95-109.

**[22]** Viala A. (1998). 'Elément de toxicologie', Editeur Lavoisier.

**[23]** Duverneuil P, Fenouille B et Chaffot C. (1997). 'Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents', Editeur Lavoisier.

**[24]** CASAS, STELLIO. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (hg, cd, Pb,Cu et Zn) chez la moule, mytilusgalloprovincialis, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat: océanologie biologique, environnement marin, 314p.

**[25]** Robert R. (2003). Lavwerys –Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson Paris.

**[26]** GERARD M. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénateur France.

**[27]** Wang M. He. Z, Tang H. (2001). ''Modeling the ecological impact of heavy metals on aquatic ecosystems: a framework for the development of an ecological model'', The Science of The Total Environment, Vol 266, pp 291-298.

**[28]** McBride M.B. (1994). ''Environmental Chemistry of Soils'', Oxford University Press, pp 416.

**[29]** Knox E.G, Gilman E.A. (1997). ''Hazard proximities of childhood cancers in Great Britain from 1953-80'', Journal of Epidemiology Community Health, Vol 51, pp 151-159.

**[30]** Odum H.T. (2000). ''Heavy Metals in the Environment'', Lewis Publishers London, pp 304.

**[31]** (2003). Direction générale des ressources naturelles et de l'environnement : Réseau de contrôle pour l'étude et la caractérisation des émissions atmosphériques des installations de valorisation de déchets en région wallonne – Institut Scientifique de Service Public (ISSEP) .

**[32]** MARLIERE F, BOCQUET N, ROUEZ M. (Décembre 2002). – Rapport final : Métaux-Mercure –Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air.

**[33]** GALSOMIES L. (1999). Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses, adème édition.

**[34]** (Aout1998). Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions, rapport n°42, Académie des sciences.

**[35]** Technique de l'ingénieur, Trait2 génie des procédés. Adsorption, aspect théorique j 2730-4

**[36]** CLAISSE D. (1995). Surveillance du milieu marin « les métaux lourds dans les sédiments de la baie de seine», Travaux du rno, p 25.

**[37]** AHMED CHEKKAT F. (2002). Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surfaces usées. Thèse de magister, université d'Annaba.

**[38]** MAOU F. (2003). Utilisation du Cr (vi) et Cr (iii) dans les bains de chromage de l'entité (tts). Thèse de magister, université d'Annaba.

**[39]** PIERRE J, SCHAREF, PERRIN R. (2003). Chimie industrielle, 2ème édition, université d'Annaba.

**[40]** HUBERT CURIEN encyclopédie universalis : dictionnaire des roches et minéraux.Pétrologie et minéralogie.

**[41]** TIFFREAU C. (juin 1996). Sorption du mercure ii à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'université louis pasteur, Strasbourg.

**[42]** Desjardins R. (1990). Le traitement des eaux 2èmeédition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.

**[43]** El Azzouzi M. (1999). Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse d'état.

**[44]** Arias M, Barral M.T, Mejuto J.C. (2002). *Chemosphere J*, 48, 1081–1088.

**[45]** Rachidi M.H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.

**[46]** Mechrafi E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat.

**[47]** El Madani M. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état.

**[48]** Mekaoui M. (2001). Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thése d'état.

**[49]** Senesi N. (1992). *J. the science of the total environment*, 123-124, 63-76.

**[50]** Chiou C.T, Peters L.J, Freed V.H. (1979). *J. Environmental science and technology*, 11, 475 – 478.

**[51]** Montacer H. (1999). Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état.

**[52]** Karickhoff S. W, Brown D. S, Scott T. A. (1997). *J. Water Research*, 13, 241-248.

**[53]** Perrat C. (2001). Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.

**[54]** Bekouche S, (2003). Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO2, Université Mentouri Constantine.Thèse Magistère.

**[55]** Gao J. P, Maguhn J, Spitzauer P. (1998). *J. Water Research*, 1662-1672.

**[56]** Pussemier L. (1978). *J. Revue de l'agriculture*, 405-411.

**[57]** Senesi N. (1992). *J. The science of the total environment*, 123-124, 63-76.

**[58]** El M'rabet M. (2002). 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.

**[59]** Seiber J. N. (1987). (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J., Acs. Symposium series, N° 336, 80-105.

**[60]** Bois L, Ribes A, Petit-Ramel M, Grenier-Loustalot M.F. (2003). J.*Chem. And Eco*., 19, 263- 273.

**[61]** Houas A, Bakir I, Ksibi M, Elaloui E. (1996). *J.Chim.Phys*., 96, 497-486.

**[62]** (1989). Memento technique de l'eau. 9ème Edition.

**[63]** Bellir K. (2002). Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges.Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.

**[64]** Slejko E.L, and Dekker M. (1985). Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) *Ed M. Dekker*, New York.

**[65]** MICHEL FONTANILLE et JEAN-PIERRE VAIRON. (1994). « Technique de l'ingénieur- traité Génies des procédés chimiques- chimisorption et physisorption » A245.

**[66]** ROBERT LOUIS. (1992). « Technique de l'ingénieur- traité Génies des procédés chimiques- Adsorbants » J1304.

**[67]** LSON RICHARDSON « Chimical engeneering partical, technologynand separateion process » 4$^{eme}$edition.

**[68]** Richard G. (Juin 1999). Mansfield, "Polypropylene in the textile Industry", Plastics Engineering.

**[69]** Bal KH. (1991). « Etude du comportement hydraulique du textile technique utiliser dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat, université de Haute Alsace,Mulhouse, France.

**[70]** Bal KH. and Sigli D. (1994). [Permeability and retention ability of moving fibrous porous materials], Appl.Sci.Res.52 81-99.

**[71]** Luke J .E. (28 Feb 1999). [ Carpet 's News King ], « America 's Textile International", 54-57.

**[72]** MAYER-LARSEN W. (1972). "Textiles chimiques ", Rowohlt Taschenbuch Verlag GmbH, Hambourg.

**[73]** NOZET H. (1976). "Textiles chimiques : fibres modernes" Eyrolles.

**[74]** CHABERT B, NEMOZ G et VALENTIN N. (1985). « les fibres synthétiques : les fibres organiques et inorganiques » Paris.

**[75]** BAL. KE. (1991). « Etude du comportement hydraulique du textile technique utilisé dans le traitement des eaux ».Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France.

**[76]** BAL Y, BAL KH, HACHACHE N. (Mars 2006). « Extraction de l'ampicilline sodique par un ammonium quaternaire a long chaines aliphatiques supportées sur un matériaux fibreux, 3 eme symposium international des hydrocarbures et de la chimie », Algérie.

**[77]** Hachache N, Bal Y, Bal KH. (Mars 2006). « Usage des fibres d'aquatextile modifies dans le traitement et désinfection des eaux usées », symposium international des hydrocarbures et la chimie, Algérie.

**[78]** Lessard P.et Lebihan Y. (2003). « Introduction to microbial Wastewaterr Treatment: Fixed Film Processes », In Hand of water and wastewater. Microbiology. Ed .N. Horair and

D Mara Academic Press.

**[79]** Bal KH. (1991). « Etude du comportement hydraulique du textile technique utiliser Dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat, université de Haute Alsace, Mulhouse, France.

**[80]** Ballara A. and Verdu J. (1989). "Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate."Polymer Degradation and Stability 26(4): 361-374.

**[81]** Foulc M.P, Bergeret A, Ferry L, Ienny P and Crespy A. (2005). "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites." Polymer Degradation and Stability 89(3): 461-470.

**[82]** Sophie PETIT-BOILEAU (le jeudi 22 mai 2003). Préparation de surface du PET avant metallization : étude de comparaison des procédés laser excimére et plasma hors –équilibre Thése de doctorat, de l'université Paris 6.

**[83]** Drapal A, Dzygiel P. [Supported liquid membrane extraction of peptides], J QUARTERLY...Vol**.** 48 No. 4/2001 1113–1116.

**[84]** Vincent J. (1999). « La chimie du nettoyage », Edition Tec & Doc, Londres.

**[85]** Schäfer A. and Hossain M. (1996). M "Extraction of organic acids from kiwifruit juice using a supported liquid membrane process", Natural Products Processing, Industrial Research Limited, P O Box 31- 310, Lower Hutt, New Zealand.

**[86]** Slejko E. L and Dekker M. (1985). Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) *Ed M. Dekker*, New York.

**[87]** Huang Z, Bi L, Zhang Z, Han Y. (2012). Effects of dimethylolpropionic acid modification on the characteristics of polyethylene terephtalate fibers. Mol Med Rep; 6(4):709-15.

**[88]** Al-Degs.Y, Khaisheh M.A.M, Allen S.J, Ahmad M.N, and Walker G.M. (2007). "Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute sustem". Chemical Enegineering Journal 128 163-167.