République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Farès de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département du Génie des Procédés

THESE DE MASTER

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

Thème

Traitement des eaux usées riches en métaux lourds (Fe^{2+}, Cu^{2+}) par adsorption solide – liquide en mode batch

Proposé et dirigé par :

M me S. REBOUH

Préparé et présenté par :

M elle Ratiba Benallal

M elle Farida Deboub

Année Universitaire 2013 - 2014


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans les quels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de contrôle et d'inspection de la filiale ANTIBIOTICAL SAIDAL de MÉDÉA et le laboratoire centrale au niveau de l'ADE.

Nous exprimons nos remerciements à madame S.REBOUH, Maitre assistante à la l'université de Yahia Farès de MÉDÉA, pour la confiance qu'elle nous a témoigné en nous proposant ce sujet, comme nous lui exprimons notre reconnaissance pour avoir dirigé ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement monsieur M.NADJIOUI Docteur à l'université de Yahia Farès de MÉDÉA, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous tenant à remercier chaleureusement monsieur Y.KERCHICHE Docteur à l'université de Yahia Farès de MÉDÉA, pour nous avoir fait l'honneur d'examiner la thèse.

Que mademoiselle N.TURKMAN enseignante à la l'université de Yahia Farès de MÉDÉA, accepte nos remercîments pour nous avoir fait l'honneur d'examiner la thèse.

Nous exprimons notre profonde gratitude à madame S.DJAZARE, directrice de laboratoire centrale d'analyse a l'A.D.E

Nous remercions très sincèrement monsieur R.BOUKHATEM, chef de service au niveau du laboratoire physique-chimique de la filiale ANTIBIOTICAL SAIDAL de MÉDÉA pour la mise à notre disposition de tous les moyens du laboratoire. Sa disponibilité et sa gentillesse ont facilité et auront contribué à l'avance rapide et efficace de notre travail.

Nous remercions toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de notre travail et que nos collègues de la promotion trouvent ici l'expression de toute notre amitié.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragement à et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

A ma sœur et mes frères : Rachida, Islam, Abd Elkader, Ossama, et Abd Elhadi.

A toute ma famille.

A tous mes amis : Abd Elkader Ben Khedidja, Ahlam khlifa, Farida Deboub, Messaouda Sedikki, Dalila kebal, Mounira Amrouche, Amina Zeroukki,Samira Kasri ,Akila Belkhir.

Ratiba

Dédicaces

J’ai l’immense honneur de dédier ce mémoire :

A mes très chers parents qui étaient présents pour moi durant toute ma vie, qu’ils trouvent ici le témoignage de mon amour profond et de ma gratitude certaine.

A mes frères Mohamed, Nabil, Mourad, Kamel, abdelhak

A mes sœurs Djamila, Sabrina

A toute ma grande famille

A mon amie nafissa et toute mes amies

A tous ceux qui m’ont aidé durant ma vie universitaire

A toute la promotion d’environnement

A mon binôme ratiba

farida

ملخص

في هذا العمل نقترح دراسة عن امتصاص الكاتيونات المعدنية (الحديد,النحاس) الواردة في مياه الصرف الصناعي المستبدلة بالمحاليل المائية وهذا باستخدام الكربون المنشط الصناعي.

تتضمن الدراسة رصد حركية الامتزاز في دفعة و دراسة تأثير العوامل المختلفة: درجة حموضة الوسط, نسبة الصلب/السائل, درجة الحرارة, والتركيز الأولي لأيون.

تم تحديد متساوي حرارة التوازن باستخدام نماذج لانجمير و فروندليتش

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، المعادن الثقيلة، الكربون المنشط، النحاس، الحديد.

Résumé

Dans le présent travail nous proposons une étude sur l'adsorption des cations métalliques (Fer, Cuivre) contenus dans les eaux usées industrielles substitués par des solutions aqueuses en utilisant du charbon actif industriel.

L'étude comporte le suivi de la cinétique de l'adsorption en batch ainsi que l'étude de l'effet des différents variables opératoire: pH du milieu, rapport solide/liquide, température, et concentration initiale. Les isothermes d'équilibre ont été déterminées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : adsorption, métaux lourds, charbon actif, Cuivre, Fer.

Abstract

In this paper we propose a study on the adsorption of metal cations (iron and copper) contained in industrial waste water substituted by aqueous solutions using industrial activated carbon industry.

The study involves monitoring the kinetics of adsorption in batch and study the effect of different operating variables: pH of the medium, ratio of solid / liquid, temperature, and ion initial concentration. The equilibrium isotherms were determined using Langmuir and Freundlich models.

Keywords: adsorption, heavy metals, activated carbon, copper, iron.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale……..…..1

Chapitre I : La pollution de l'eau et ses impacts sur l'environnement

I.1 Introduction…….....4

I.2 La pollution……4

I.2.1 Définition…….4

I.2.2 Origine de la pollution…….5

I.2.2.1 La pollution d'origine humaine …….....5

I.2.2.2 La pollution d'origine environnementale……6

I.2.3 Les différents types de pollutions……6

I.2.3.1 La pollution par type de milieux…….6

I.2.3.2 La pollution par type ou agents polluants ……..8

I.2.4 les Polluants ……..10

I.2.4.1 Classification des polluants……...10

I.3 La pollution de l'eau et ses impacts……11

I.3.1 Définition……...11

I.3.2 Les type de pollution de l'eau……12

I.3.3 Les polluants de l'eau……12

I.3.4 Les impacts des polluants de l'eau……12

I.3.4.1 Polluants organiques biodégradables…….12

I.3.4.2 Les nutriments……13

I.3.4.3 Les matières en suspension……13

I.3.4.4 Les polluants inorganiques……13

I.3.4.5 Les micropolluants…….13

I.3.4.6 Les agents pathogènes……14

I.3.4.7 Les chaleurs……...14

I.3.4.8 La pollution domestique…….14

I.3.4.9 La pollution industrielle……..14

I.3.4.10 La pollution agricole……14

I.4 La détermination des paramètres indicateurs de pollution……..15
I.5 Lutter contre la pollution de l'eau……..15
I.6 Conclusion ……..16

Chapitre II : Les métaux lourds et les différentes méthodes de leur élimination

II.1 Introduction……... 17
II.2 Généralités sur les métaux lourds……..17
II.3 Origine des métaux lourds…….20
II.3.1 Origine naturelle……..20
II.**4 Les rejets de métaux lourds dans l'eau……..24**
II.5 Toxicité des métaux lourds……25
II.5.1 Le Cuivre…….26
II.5.2 Le Fer……..…30
II.6 pollution par les métaux lourds…….....32
II.6.1 Les effets sur l'environnement……....32
II.6.2 Les effets sur la santé……..……36
II.7 Procédés d'élimination des métaux lourds……...37
II.7.1 Adsorption……..…38
II.7.2 Séparation par membrane……..….38
II.7.3 Les résines d'échanges……...39
II.7.4 Electrocoagulation- floculation…….….39
II.7.5 Fixation biologique……39
II.7.6 Précipitation chimique……...39
II.8 Conclusion……40

Chapitre III : Généralités sur le procédé d'adsorption

III.1 Introduction……41
III.2 Etude du phénomène d'adsorption……....42
III.3 Mise en évidence de l'adsorption par les solides……....42
III.4 Interprétation des isothermes d'adsorption physique……....44
III.5 Types d'adsorption……45
III.6 Les Adsorbants……...46

III.6.1 Zéolites……...46
III.6.2 Alumines…….47
III.6.3 Argiles ……..…...47
III.6.4 Gels de silice……...47
III.6.5 Adsorbants à base de polymères…….48
III.6.6 Charbon actif…….....48
III.7 Choix de l'adsorbant…….48
III.8 Les procédés d'adsorption…….49
III.8.1 Les procédés discontinus……49
III.8.2 Les procédés semi-continus……50
III.8.3 Les procédés continus…….51
III.9 La capacité de fixation ou d'adsorption……...51
III.9.1 Définition…….51
III.10 Facteurs influençant l'adsorption……52
III.11 Isothermes d'adsorption ……..54
III.11.1 Isothermes d'adsorption des corps pur…….....59
III.12 Cinétique d'adsorption…….....63
III.13 L'adsorption sur charbon actif…….....64
III.13.1 Définition…….....64
III.13.2 Différents types de charbon actif…….65
III.13.2.1 charbon actif en grain (CAG) ……...65
III.13.2.2 charbon actif en poudre (CAP)……..…….....65
III.13.3 Caractéristiques du charbon actif…….....65
III.14 Conclusion…….....67

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV. 1 Introduction……..68
IV. 2 Matériel et produits……..68
IV. 2.1 Adsorbant et produits utilisés……68
IV. 2.2 Appareillages…….69
IV. 3 Préparation des solutions…….69
IV. 3.1 Préparation des solutions contaminées……..69
IV. 3.2 Solutions pour les dosages…….70
IV. 4 Établissement des courbes d'étalonnage……..70
IV. 4.1 Courbe d'étalonnage du cuivre……...70

IV. 4.2 Courbe d'étalonnage du fer ……...71
IV. 4.3 Discussion des courbes d'étalonnage obtenues……..72
IV. 5 Optimisation de l'adsorption du Cu^{2+}et du Fe^{2+} sur le charbon actif…….72
IV.5.1 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption……...72
IV. 5.2 Suivi de la cinétique d'adsorption……..74
IV. 5.2.1 Cinétique d'adsorption de cuivre sur du charbon actif pour différentes concentrations initiales…….....75
IV. 5.2.2 Cinétique d'adsorption de fer sur du charbon actif pour différentes concentrations initiales……..77
IV. 5.3 Etablissement de l'isotherme d'adsorption……...….78
IV. 5.3.1 Isothermes d'adsorption du cuivre par le charbon actif…….……78
IV. 5.3.2 Isothermes d'adsorption du fer par le charbon actif……...79
IV. 5.3.3 Résultats et discussions……..79
IV. 5.4 Influence des paramètres physico-chimiques : pH, température et rapport solide/liquide sur l'adsorption du cuivre et du fer…….....85
IV. 5.4.1 Influence du pH…….……85
IV. 5.4.2 Influence de la température……..……..87
IV. 5.4.3 Effet du rapport solide/liquide……...…….89
IV. 6 Conclusion……...91
Conclusion générale…..…….92
Références bibliographiques
Annexes

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
I.1	Classification des polluants	10
II.1	Norme de rejet des métaux lourds	18
II.2	Les métaux lourds dans la classification périodique des éléments	20
II.3	flux des métaux lourds dans l'environnement	22
II.4	Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds	25
II.5	Propriétés physiques et chimiques du cuivre	27
II.6	Propriétés physiques et chimiques du fer	31
II.7	Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol(en10^9g an^{-1})	33
II.8	Effets de certains métaux lourds sur la santé	36
II.9	Les méthodes d'éliminations des métaux lourds	38
III.1	Différences entre physisorption et chimisorption	46
III.2	Principales caractéristiques physiques des adsorbants	49
III.3	Propriétés physiques de charbon actif	65
III.4	Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants	66

Liste des figures

Figure	Titre	Page
II.1	La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds	33
II.2	Origine des éléments traces métalliques dans le sol	34
III.1	Le phénomène d'adsorption	43
III.2	Différentes étapes d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide	43
III.3	Interprétation des isothermes d'adsorption physique	44
III.4	Adsorption discontinue	50
III.5	Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux	55
III.6	Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type I	56
III.7	Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type II	56
III.8	Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type III	57
III.9	Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type IV	58
III.10	Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type V	58
III.11	Description des données expérimentales de l'adsorption de H_2O dans une alumine activée (25 °C) par le modèle de BET	62
III.12	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	64
III.13	Structure des pores du charbon actif	66

IV.1	Courbe d'étalonnage du Cuivre (absorbance=f(c))	71
IV.2	Courbe d'étalonnage du Fer (absorbance=f(c))	71
IV.3	Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique	73
IV.4	La réalisation d'adsorption de cuivre sur le charbon actif pour différentes concentrations initiales	75
IV.5	cinétique d'adsorption du cuivre par le charbon actif pour différentes concentrations (V=250 tr/min, r_{sl}=5 g/l, T=25°C, pH = 5,5)	76
IV.6	cinétique d'adsorption du fer par le charbon actif pour différentes concentrations Initiales (V=250 tr/min, r_{sl}=5 g/l, T=25°C, pH = 5,5)	77
IV.7	Isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif	78
IV.8	Isotherme d'adsorption du fer par le charbon actif	79
IV.9	Isotherme d'adsorption de type I	79
IV.10	isotherme de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur charbon actif	81
IV.11	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur charbon actif	82
IV.12	isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer sur charbon actif	83
IV.13	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer sur charbon actif	84
IV.14	Effet du pH sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (V=250 tr/min,c_0= 5mg/l, r_{sl}=5 g/l, T=25°C)	85
IV.15	Effet du pH sur l'adsorption du fer par charbon actif (V=250 tr/min,c_0= 2mg/l, r_{sl}=5 g/l, T=25°C,)	86
IV.16	Effet du pH sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (V=250 tr/min, c_0=2mg/l,r_{sl}=5 g/l, T=25°C,)	86
IV.17	Effet de la température sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (V=250 tr/min, c_0 = 5mg/l, r_{sl}=5 g/l, pH = 5,5)	87
IV.18	Effet de la température sur l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2mg/l, r_{sl}=5 g/l, pH = 5,5)	88
IV.19	Effet de la température sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2mg/l, r_{sl}=5 g/l, pH = 5,5)	88
IV.20	Effet du rapport solide- liquide sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 5mg/l, T=25 °C, pH = 5,5)	89

IV.21	Effet du rapport solide- liquide sur l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2mg/l, T=25 °C, pH = 5,5)	90
IV.22	Effet du rapport solide- liquide sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 5mg/l, T=25 °C, pH = 5,5)	90

Liste des abréviations

A : Absorbance

BET : Modèle proposé par BRUNAUER-EMMET-TELLER

CAP : Charbon actif en poudre.

CAG : Charbon actif en grains.

EH: Equivalent –habitant

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

K_L, a et b : Constantes de Langmuir

MES : Matières en suspension

M : Masse molaire (g/mol)

n_s : La quantité d'adsorption maximale en monocouche

pH : Potentiel hydrogène

Pop : Polluant organique persistant

ppm : Partie par million

p_s : La masse volumique de l'adsorbant ($kg.\ m^{-3}$)

q_e : Quantité du métal adsorbée par unité de masse de charbon actif en (mg/g).

V: Volume de la solution ionique (l).

X/M : La quantité de l'ion adsorbé par unité de masse de l'adsorbant

Introduction Générale

Introduction générale

Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans **[1]**. Cette eau est trop salée pour pouvoir être consommée. En effet, l'homme ne boit et n'utilise que de l'eau douce, c'est à dire non salée. L'eau douce, c'est l'eau des glaciers et des banquises. Une eau malheureusement inutilisable à l'état naturel parce que gelée. C'est aussi l'eau des fleuves, des rivières, des lacs et des nappes souterraines. C'est cette eau que l'homme utilise pour boire et s'alimenter. Mais sa quantité disponible ne représente qu'un millionième de l'eau sur terre. Un peuplas des trois-quarts de la réserve d'eau douce de la planète est retenue dans les glaces des régions polaires. Reste donc un tout petit quart avec lequel l'humanité doit satisfaire tous ses besoins en eau **[2]**.

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique en particulier la vie des poissons **[3]**.

La tache actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui donne naissance à de nouveaux problèmes **[4-5]**. Les virus, les métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Fe,...), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel **[3]**

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations Conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, coagulations ou les procèdes d'oxydation **[3]**.

Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. L'adsorption est un procédé de transfère de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composé organique ou inorganique et une phase solide : l'adsorbant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau **[3]**.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds (fer, Cuivre) par adsorption sur charbon actif obtenu à partir de bois, où le critère principal du choix de ce dernier repose surtout sur des considérations purement économiques. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné **[4-5]**.

Les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages, ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants dans différents types de colorants, mais aussi d'autre polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents…etc. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche des matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...) **[3]**.

Notre thèse contient quatre chapitres, dans le premier nous donnons des généralités sur la pollution de l'eau et ses impacts sur l'environnement.

Le deuxième chapitre est consacré pour les métaux lourds : leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement ainsi que les différentes méthodes de leur élimination.

Le troisième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et les principaux modèles mathématiques étudiés.

Dans le quatrième chapitre nous présentons le travail expérimental effectué suivie d'une étude pour interpréter la cinétique d'adsorption, l'effet des paramètres expérimentaux et comprendre mieux le phénomène mis en jeux à travers l'étude des isothermes d'adsorption.

.

CHAPITRE 01

La pollution De l'eau Et ses Impacts Sur l'environnement

I.1 Introduction

Une eau est dite polluée lorsque sa qualité naturelle est modifiée. Les conséquences de cette pollution se répercutent sur la santé des êtres vivants et sur notre environnement. La pollution de l'eau peut être causée par la nature elle-même à travers le ruissellement et le drainage des sols mais le plus souvent, elle résulte des activités humaines et des activités industrielles mais également de l'agriculture qui utilise le lisier et les pesticides comme fertilisant. On considère généralement que les facteurs de pollution sont extrêmement nombreux notamment les substances organiques, les substances chimiques, les détergents synthétiques, les hydrocarbures, les déchets radioactifs et même la température. Ces polluants peuvent être déversés dans un lieu précis grâce aux canalisations ou aux égouts, on parle alors de sources de pollution localisées, lorsque les polluants proviennent des sources non localisées par exemple l'action naturelle des eaux de ruissellement ,les fleuves qui drainent les résidus pétrochimiques des villes et des routes , le trafic ou les dépôts sauvages, dans ce cas il est difficile de faire des contrôles car on ne peut en retrouver les auteurs **[6]**.

I.2 La pollution

I.2.1 Définition

La pollution désigne la dégradation d'un biotope par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème**.** Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique. La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans la biosphère comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la terre et son écosystème, en entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique Les préoccupations environnementales conduisent les gouvernements à prendre des mesures pour limiter l'empreinte écologique des populations humaines et pour contrer des activités humaines contaminants. La notion de pollution appelle donc celle de contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme (qui peut être l'être humain) ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au de là d'un seuil ou norme. La contamination peut

notamment s'étendre ou se modifier via le réseau trophique (chaîne alimentaire) (bioconcentration, bioturbation) **[7]**.

I.2.2 Origine de la pollution

L'origine de la pollution peut être humaine ou d'origine environnementale:

I.2.2.1 La pollution d'origine humaine

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes qui peuvent être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc. Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement. Les déchets de produits de consommation courants (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain, constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.), dont le caractère impur ou malsain est généralement relatif car dépendant de la dose, de la durée d'exposition, d'éventuelles synergies, etc. Il est relatif:

- soit à leur nature de « poison » pour l'homme ou l'environnement (exemple : mercure de la baie de Minamata ; smog londonien généré par la combinaison d'un phénomène climatique naturel et d'émissions causées par le chauffage urbain); par extension, le simple caractère désagréable, même sans danger, peut suffire à invoquer le qualificatif de pollution là où le mot "nuisance" est souvent préféré.
- soit à leur nature tératogène (provoquant des malformations chez les nouveaux nés), même non associée à un caractère toxique.
- soit à leur nature de perturbateur endocrinien.
- soit en dépit de leur caractère non directement toxique pour l'homme et les êtres vivants, à leur capacité éventuelle à changer ou perturber le fonctionnement d'un écosystème ou de la biosphère, soit en détruisant la vie (exemple: insecticides) ou ses conditions (exemple : chlorofluorocarbones détruisant la couche d'ozone), soit au contraire en sur favorisant certaines expressions (exemple: nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves). Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant

perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane **[7]**.

I.2.2.2 La pollution d'origine environnementale

La pollution d'origine environnementale peut être soit:

- la conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme;
- liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires;
- la conséquence d'un captage d'eau potable par un animal qui ferait ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.

I.2.3 Les différents types de pollutions

On peut classer les types de pollution selon soit le milieu environnemental soit l'agent polluant:

I.2.3.1 La pollution par type de milieux

On parle de la pollution diffuse lorsque les sources d'un polluant sont multiples (pots d'échappement, épandage de pesticides...) et de la pollution chronique lors d'émissions répétées ou constante de polluant, et parfois lorsqu'un polluant est très rémanent.

A. La pollution de l'air

La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national que beaucoup d'autres formes de pollutions (de même pour les pollutions marines). Des conventions mondiales concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant. Elle intègre la pollution biologique induite par des taux anormaux ou anormalement allergènes de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation, et ils semblent souvent exacerbés par les polluants urbains **[8]**.

B. La pollution des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions

agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation.

C. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'Homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

La pollution aquatique a pour origines principales :

- l'activité humaine : pollution domestique
- les industries : pollution industrielle
- l'agriculture : pollution agricole

C.1 La pollution domestique

Provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison : eaux des toilettes, eaux savonneuses rejetées avec les lessives, les bains ou la vaisselle, les produits versés dans les éviers...

A cela il faut ajouter les eaux usées rejetées (effluents) par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, etc.

C.2 La pollution agricole

Les engrais et pesticides mal utilisés polluent les eaux souterraines (en s'infiltrant dans le sol avec l'eau de pluie et d'arrosage) et de surface (en ruisselant). L'emploi excessif d'engrais a fait sensiblement augmenter la quantité de nitrate dans les rivières et nappes phréatiques peu profondes.

Le nitrate est pourtant un élément naturel bénéfique intégré au cycle de l'azote et indispensable à la croissance des végétaux. Il est épandu sous forme organique (déjection animale : fumier, lisier) ou minérale (chimique). Un emploi excessif de nitrates déséquilibre ce processus : après l'épandage d'engrais azotés, l'eau de pluie, en s'infiltrant, entraîne dans sa course l'engrais que les plantes et les sols n'ont pu absorber. Cette charge azotée s'infiltre alors jusqu'aux réserves d'eau douce qu'elle pollue.

Il faut toute fois savoir qu'une concentration inférieure ou égale à 50 milligrammes de nitrate par litre d'eau est sans danger. Les sociétés de distribution d'eau veillent scrupuleusement à ne pas dépasser cette norme.

C.3 La pollution industrielle

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel **[9]**.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- des métaux (traitements de surface, métallurgie)
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

I.2.3.2 La pollution par type ou agents polluants

A. La pollution industrielle:

Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO_2). On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. A cela s'ajoutent les émissions de CO_2 et de CO qui sont très toxique.

B. La pollution atmosphérique:

Les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur processus de fabrication. Cet air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur, tout comme celui des gaines de ventilation ou de conditionnement sous haute température.

C. Les pollutions liées aux transports:

Dont la pollution automobile et celle induite par les avions: La généralisation de l'automobile à l'échelle planétaire depuis la fin du siècle dernier pose des problèmes quant au réchauffement climatique, à la pollution, à la sécurité et à la santé des personnes et en particulier des plus faibles (piétons, cyclistes, enfants, personnes âgées, etc.), à l'utilisation des ressources naturelles et en particulier à l'épuisement des réserves de pétrole.

D. La pollution radioactive (produits radioactifs; catastrophe de Tchernobyl):

La pollution radioactive est nocive pour l'homme: en effet, les radioéléments ont une durée de vie plus ou moins longue et se désintègrent en émettant des rayonnements dangereux. Lorsque des radioéléments sont fixés dans le corps humain, ils peuvent être

dangereux même si la quantité totale de rayonnements émis est relativement faible, car ils atteignent les cellules environnantes de manière très concentrée, pouvant créer des tumeurs (caractère mutagène des radiations).

E. La pollution électromagnétique (pollution liée aux rayonnements ionisants et non ionisants)**:**

C'est un concept physique décrivant l'exposition excessive d'êtres vivants, ou d'appareils, à des champs électromagnétiques. Ce phénomène dépend essentiellement du niveau de champs électromagnétique, de la fréquence, et de la durée d'exposition.

F. La pollution thermique:

Elle correspond à une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, cet écart est du en général à l'action de l'homme. Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours d'eau, lac de barrage, etc.) et influence sur la vie aquatique. Les principales causes de pollution thermique sont les rejets d'eaux de refroidissement des centrales électriques, les eaux usées, de traitement etc.

G. La pollution lumineuse:

Qui diffère de la nuisance lumineuse en ce qu'elle a des conséquences sur la biodiversité (faune et environnement nocturne perturbés), accompagnée d'un gaspillage énergétique (plus de 50% de la lumière produite est diffusée vers le ciel ou inutile...). On évoque aussi de possibles perturbations des cycles biologiques chez l'humain.

H. La pollution liée au tourisme:

(Pour partie liée aux transports), hobbies (ex : bricolage) et à certains loisirs (ex : nautisme) ou festivités (ex : feu d'artifice).

I. La pollution spatiale:

Elle s'applique aux dégradations diverses des environnements dues aux activités humaines liées à l'exploration de l'espace. La pollution spatiale peut être divisée en trois catégories : la pollution de l'espace, celle des planètes, satellites ou autres objets, ainsi que la pollution de la planète Terre elle-même.

J. La pollution par armes ou explosifs:

Toutes les munitions de guerre contiennent des composants ou agents toxiques et des polluants. La toxicité des munitions tirées ou non tirées est un des problèmes de séquelles de guerre qui préoccupe de plus en plus les experts en pollution environnementale.

K. La pollution olfactive (à parfois classer dans les nuisances) **:**

Concerne toutes les nuisances qui affectent, touchent le domaine de l'odorat.

I.2.4 les Polluants [10]

Toute substance naturelle ou d'origine anthropique que l'homme introduit dans un écosystème donné dont elle était absente ou encore dont il modifie ou augmente la teneur (dans l'eau, l'air ou les sols selon le biotope) lorsqu'elle y est spontanément présente.

I.2.4.1 Classification des polluants

Etant donné le grand nombre de polluants, la classification de ceux-ci peut se faire soit sur des critères physico-chimiques, soit sur les modalités de dispersion ou encore sur le type de biotope contaminé. Dans le cas présent, nous ordonnerons les polluants selon leur nature :

- Chimique
- Physique
- Biologique

Selon le type de polluant, il est possible de définir différentes classes selon le tableau(I.1)

Tableau I.1: Classification des polluants

Nature du polluant	**Principaux polluants**
Les polluants de nature physique comprennent :	a. La chaleur b. Les radio-isotopes c. Le bruit et les vibrations à basse fréquence
Les polluants de nature chimique sont classés comme suit :	a. Dérivés gazeux du chlore et hydrocarbures liquides b. Détersifs, tensioactifs c. Matières plastiques d. Pesticides et autres composés organiques de synthèse e. Dérivés du soufre

	f. Dérivés de l'azote et du phosphore (ions eutrophisants) g. Métaux lourds (plomb, mercure, etc.) h. Matières organiques fermentescibles i. Toxines algales
Les polluants de nature biologique englobent :	**a. Les germes pathogènes (peuvent êtres inhalés, ou avalés) :** a .i. Virus a. ii. Bactéries a.iii.Champignons (levures) **b. Les parasites des animaux** b .i. Helminthes b. ii. Protozoaires

I.3 La pollution de l'eau et ses impacts

I.3.1 Définition

La pollution de l'eau est une infection due à la présence dans l'eau d'agents chimiques, biologiques ou physiques, la présence dans l'eau d'agents toxiques qui détruisent la faune et la flore et rendent l'eau impropre à la consommation et dégradation de la qualité de l'eau et d'autre terme la pollution de l'eau est par définition c'est la présence dans l'eau d'agents chimiques, biologiques ou physiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et /ou perturbent les écosystèmes aquatiques.

La pollution de l'eau est un phénomène très ancien, elle est en germe dans toute action de l'homme sur son milieu, au moyen-âge la plupart des sources d'eau potables sont contaminées et de propagation des grandes épidémies(peste, choléra,…etc.),louis pasteur : « nous buvons 90 % de nos maladies ,et encore est un phénomène moderne par la révolution industrielle provoque la pollution de l'eau a cause d'usage intensif des ressources ,d'utilisation croissante et quasi universelle de nouveaux produits polluants (insecticides ,engrais, détergents, colorants …),croissance démographiques et catastrophes écologiques marées noires ,désastres chimiques et nucléaires donc est une pollution ancestrale c'est la pollution biologique contamination des eaux par des micro-organismes, vecteurs de maladies et c'est une pollution moderne pollution chimique contamination des eaux par des produits chimiques , dont la toxicité est encore mal connue pour certains, dans les pays en développement la cause de la

pollution de l'eau est due à la croissance démographique rapide, industrialisation des centres et intensification de l'agriculture qui est une pollution moderne et pollution ancestrale **[4]**.

I.3.2 Les type de pollution de l'eau

- **La pollution organique :** Matière biodégradables
- **La pollution physique :** Matière en suspension, chaleur, radioactivité.
- **La pollution micro-organique :** virus, bactéries.
- **La pollution chimique :** substances indésirables ou dangereuse

I.3.3 Les polluants de l'eau

- Polluants organiques biodégradables
- Matière nutritives
- Les matières en suspension
- Les polluants inorganiques (acides et bases, sels)
- Les micropolluants (métaux lourds et pop)
- Les agents pathogènes
- Les chaleurs
- Les matériaux radioactifs

I.3.4 Les impacts des polluants de l'eau

I.3.4.1 Polluants organiques biodégradables

- Diminution de la teneur en oxygène dissous

Les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons **[11]**.

Si l'oxygène est presque absent, il y a alors asphyxie de nombreuses espèces d'organismes animaux et végétaux et l'écosystème est profondément modifié.

I.3.4.2 Les nutriments

- **Prolifération d'algue**

Bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation **[12]**. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie **[13]**.

I.3.4.3 Les matières en suspension

Par leur effet obscurcissant, les matières en suspension présentes dans les eaux diminuent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau. Les organismes vivants peuvent alors manquer d'oxygène. Par ailleurs, les matières en suspension donnent aux rivières un aspect sale et trouble et peuvent gêner les poissons ou entraîner leur mortalité par bouchage des branchies. Enfin n, elles sont à l'origine d'envasements posant ainsi un problème d'entretien des cours d'eau et le colmatage des frayères perturbe la reproduction des poissons.

I.3.4.4 Les polluants inorganiques

Présence de substances indésirables qui provoquent de profonds déséquilibres chimiques (acidité, salinité) ayant des effets biologiques.

I.3.4.5 Les micropolluants

- Présence de produits toxiques

Rejetées sous différentes formes, Ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes :

- effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes.
- effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels **[11]**.

I.3.4.6 Les agents pathogènes

- Présence de bactéries ou virus dangereux

Les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement **[10]**.

I.3.4.7 Les chaleurs

Cette pollution thermique modifie la température de l'eau et perturbe, voire anéantit, un nombre d'organisme, l'élévation anormale de la température engendre aussi une réduction de la quantité d'oxygène dans le milieu aquatique.

I.3.4.8 La pollution domestique

- Provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison (eau des toilettes et des lavages).environ 150 litres par jour et par habitant.
- Aux eaux domestiques traditionnelles s'ajoutent les eaux de pluie et les eaux « collectives » de lavage.
- Elle est responsable de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau, ainsi que du développement de l'eutrophisation.

I.3.4.9 La pollution industrielle

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques, chimiques ou physiques, la pollution industrielle peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaine alimentaire (métaux, pesticides, radioactivité).

I.3.4.10 La pollution agricole

- Se développe depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'intensification

- Les engrais et les produits phytosanitaires de plus en plus utilisés s'accumulent dans les sols, les nappes phréatiques et la chaîne alimentaire.

I.4 La détermination des paramètres indicateurs de pollution [6]

- Température
- Le PH
- Les matières en suspension (MES)
- Consommation d'oxygène
- La DCO (demande chimique en oxygène)
- La DBO (demande biochimique en oxygène)
- L'azote
- Le phosphore
- Les micropolluants : les analyses sont spécifiques à chaque substance recherchée
- Toxicité aquatique (test des daphnies) mesure globale de la toxicité d'une eau polluée
- Analyses bactériologiques
- L'équivalent –habitant (EH)
  - Représente le flux moyen de charge polluante engendrée par habitant et par jour.
  - C'est un paramètre utile pour choisir et fixer la taille des systèmes et des stations d'épuration.
  - La population équivalente est souvent très supérieure à la population.

I.5 Lutter contre la pollution de l'eau [6]

- Selon son origine, la pollution des eaux peut être réduite selon des procédés de traitement divers
- Objectif des traitements : obtention d'une eau épurée pouvant être rejetée sans danger pour le milieu naturel (conformité aux normes de rejet) ou bien être réutilisée.

Les procédés d'épuration des eaux usées **[6]** comme cités dans la littérature sont :

- Procédés physiques : Elimination des matières grossières (corps flottants, sable…..).
- Procédés physico-chimiques : Elimination de MES, Correction du pH, Elimination d'éléments spécifiques.

- Procédés biologiques : Elimination de la pollution biodégradable.
- Prétraitement (physique) : Dégrillage, Dessablage, Déshuilage, Dégraissage.
- Traitement primaire (physico-chimiques) : Coagulation, Floculation, Décantation, Flottation, Filtration.
- Traitement secondaire (biologique) : Boues activées, Lit bactérien, Lagunage, Digestion anaérobie.
- Traitement tertiaire (traitement de finition) : Procédés membranaires, Adsorption, Procédés d'oxydation.
- Échange ionique.

I.6 Conclusion

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels **[6].**

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradables.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés, c'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement **[14]**.

L'industrie reste dans sa quasi-totalité, le seul responsable des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus à discuter **[15].**

CHAPITRE 02

Les métaux lourds

Et les différentes méthc

De leur élimination

II.1 Introduction

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

Dans ce chapitre sont donnés quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux et en particulier le cuivre, fer sont également évoqués.

II.2 Généralités sur les métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée 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 **[16]**.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme **[17]** :

- 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.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ($C_6H_5 5N$).

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

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

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme **[17]**.

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.

D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique **[18]**.

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit:
Hg > Cr >Ti >Mo > Cu > Ni > Pb > Zn **[19]**.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs.

Tableaux II.1: Norme de rejet des métaux lourds

- Normes Françaises pour la qualité de l'eau potable

Composé toxique	**Concentration Maximum**	**Rejets industriels**
Mercure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j

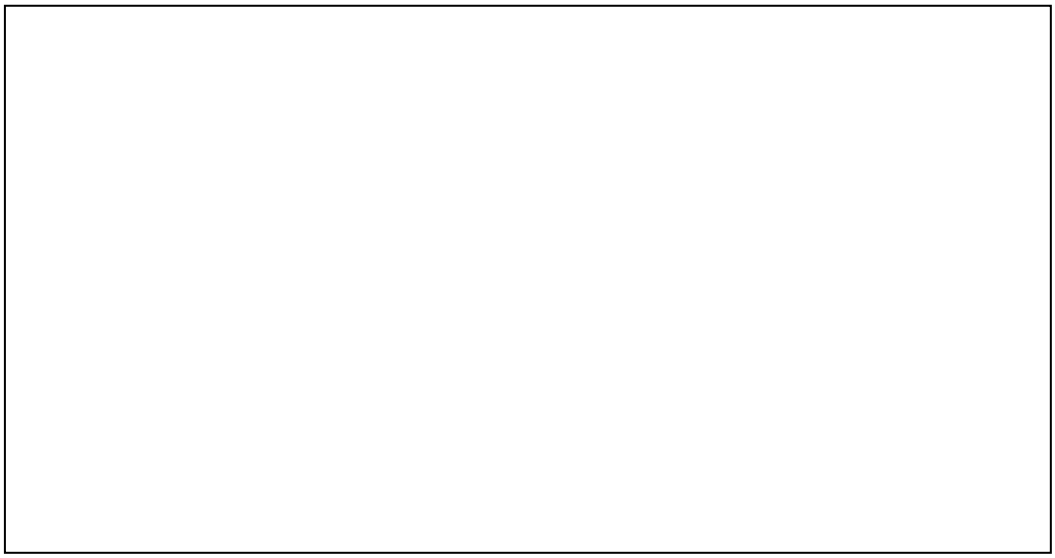
		(Cr VI)
Cobalt	-	-
Vanadium	-	-
Arsenic	50 µg/l	-

- Norme Algérienne de rejet

polluants	**Valeur limite de rejet**
Température	30°c
pH	5.5 à 8.5
Matières en suspension (MES)	30mg/l
DBO5, (sur effluent non décanté)	40 mg/l
DCO, (sur effluent non décanté)	120 mg/l
Azote K jeldahl	40 mg/l
Phosphates	2 mg/l
Cyanures	0.1 mg/l
Aluminium	5 mg/l
mg/l Cadmium	0.2 mg/l
mg/l Chrome III	3 mg/l
Chrome VI	0.1 mg/l
Fer	5 mg/l
Manganèse	1 mg/l
Mercure	0.01 mg/l
Nickel	5 mg/l
mg/l Plomb	1 mg/l
Cuivre mg/l	3 mg/l
Zinc mg/l	5 mg/l
Huile et graisses mg/l	20 mg/l
mg/l Hydrocarbures totaux	1 10 mg/l
mg/l phénols	l 0.5 mg/l
mg/l Solvants organiques	20 mg/l
Chlore actif	1 mg/l
PCB	0.001 mg/l

Donne les normes de rejet des métaux lourds. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer **[20]**. Le tableau(II.2) donne les métaux lourds dans la classification périodique des éléments.

Tableau II.2: Les métaux lourds dans la classification périodique des éléments [20].



II.3 Origine des métaux lourds [21]

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

II.3.1 Origine naturelle

On peut 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.

II.3.1.1 Les roches primaires

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

- **Roches ignées (magmatiques)**

L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi 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^{2+}) 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 (black shales) 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. Dans des sites pièges pouvant conduire à la formation de gisements.

Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de métaux lourds vont s'associer à ce dernier plutôt qu'aux silicates ou oxydes. Les métaux ayant une affinité particulière pour le soufre sont dits chalcophiles par opposition aux éléments lithophile qui se lient aux silicates, même en présence de soufre. Cette distinction est importante non seulement au plan fondamental, mais aussi pour les problèmes d'environnement : parmi les chalcophiles se trouvent la quasi-totalité des éléments toxiques, Hg, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, Cb, Sb, etc. Le chrome est l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé à la géochimie du soufre.

II.3.1.2 Les roches de la zone d'oxydation

On désigne 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).

II.3.1.3 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 sont 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.

II.3.2 Origine anthropique [22]

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau(II.3) nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,…) et anthropogénique (lié aux activités humaines).

Tableau II.3: flux des métaux lourds dans l'environnement [23].

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

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

II.3.2.1 L'industrie [23]

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). 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.). 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).Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr^{3+}). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

II.3.2.2 Les transports

On observe, 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; On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier **[24]**. 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).

II.3.2.3 L'agriculture

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

II.3.2.4 Les 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 **[25]**. On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :
Ni>Zn>Cd>Cr>Pb>Cu **[18]**. Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexassions sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques **[26]**.

II.3.2.5 Les exploitations minières

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles. Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal **[27]**.

II.3.2.6 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 **[28]**.

II.4 Les rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions

chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes **[29]**.

II.5 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge **[16]**.

En concentration appropriée, de nombreux métaux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés et s'accumulent dans le corps humain; ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds à été liée aux troubles du développement, à divers cancers, à l'atteinte rénale et même, dans certains cas, à la mort. Le plomb, le mercure et le cadmium sont trois métaux lourds liés à des effets nocifs sur la santé de l'homme. Le tableau II.4 donne quelques exemples de toxicité des métaux lourds

Tableau II.4: Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds [16].

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.

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), du Cuivre(Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'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), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) **[30]**.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- 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 **[31]**.

Dans la présente étude deux métaux ont été étudiées en particulier : le Cuivre, et le Fer.

II.5.1 Le Cuivre

II.5.1.1 Définition

Elément chimique de numéro atomique Z = 29. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés **[50**].

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

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

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion

des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes **[32]**.

II.5.1.2 Propriétés physiques et chimiques [51]

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

Tableau II.5: Propriétés physiques et chimiques du cuivre.

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g.mol $^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g.cm^{-3} à 20°C
Température de Fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique	0,096 nm (+1) ; 0,069 nm (+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^{1}$
Energie de première ionisation	743, 5 kJ.mol^{-1}
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	+ 0,522 V (Cu^{+} / Cu) ; + 0,345 V (Cu^{2+}/ Cu)
Découverte	Connu dès la préhistoire.

II.5.1.3 Effets du cuivre sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors

des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. À cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours **[52]**.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène.

Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent **[52]**.

II.5.1.4 Impact du cuivre sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leur rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre

pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

II.5.2 Le Fer

II.5.2.1 Définition

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

La régulation du Fer dans le sang est contrôlée par deux protéines d'absorption et d'exportation. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour les cellules, c'est pourquoi son transport est rigoureusement contrôlé. Un faible niveau de Fer chez l'homme cause l'anémie, l'un des problèmes de santé publique les plus répandus qui peut être imputable à des causes d'ordre nutritionnel, notamment la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang.

Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique, coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose. Le traitement comporte, hormis le traitement symptomatique, la décontamination digestive avec irrigation intestinale et traitement chélateur par déféroxamine. Le charbon activé est inefficace.

L'exposition chronique au Fer est principalement d'origine professionnelle et se traduit parune pneumoconiose de surcharge consécutive à l'inhalation de poussières et d'oxydes de Fer.

La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'œil touché. Elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact **[33] [34]**.

II.5.2.2 Propriétés physiques et chimiques [51]

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

Tableau II.6: Propriétés physiques et chimiques du fer :

Numéro atomique	26
Masse atomique	55,85 g.mol $^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	7,8 g.cm^{-3} à 20°C
Température de Fusion	1536 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)
Isotopes	
Configuration électronique	[Ar] 3d6 4s2
Energie de première ionisation	761 kJ.mol^{-1}
Energie de deuxième ionisation	1556,5 kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	- 0,44 V (Fe^{2+} /Fe) ; 0,77 V (Fe^{3+}/Fe^{2+})
Découverte	Utilisation dès la préhistoire

II.5.2.3 Effets du fer sur la santé [53]

On peut trouver du fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. LD50 (oral, rat) = 30 mg/kg. (LD50: Dose mortelle 50, dose unique d'une substance qui cause la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par

n'importe quel itinéraire autre que l'inhalation. Habituellement exprimé en milligrammes ou en grammes de matériel par kilogramme de poids animal (mg/kg ou g/kg).)

II.5.2.4 Impact du fer sur l'environnement [53]

Le Fer (III)-O-arsénite, penta hydrate peut être dangereux pour l'environnement. Une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement.

II.6 pollution par les métaux lourds

II.6.1 Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution **[35]**:

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (Apis mellifica), des oiseaux (coturnixjaponica, colinusvirginiatus, Anas platyrhynchos) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire **[19]**.

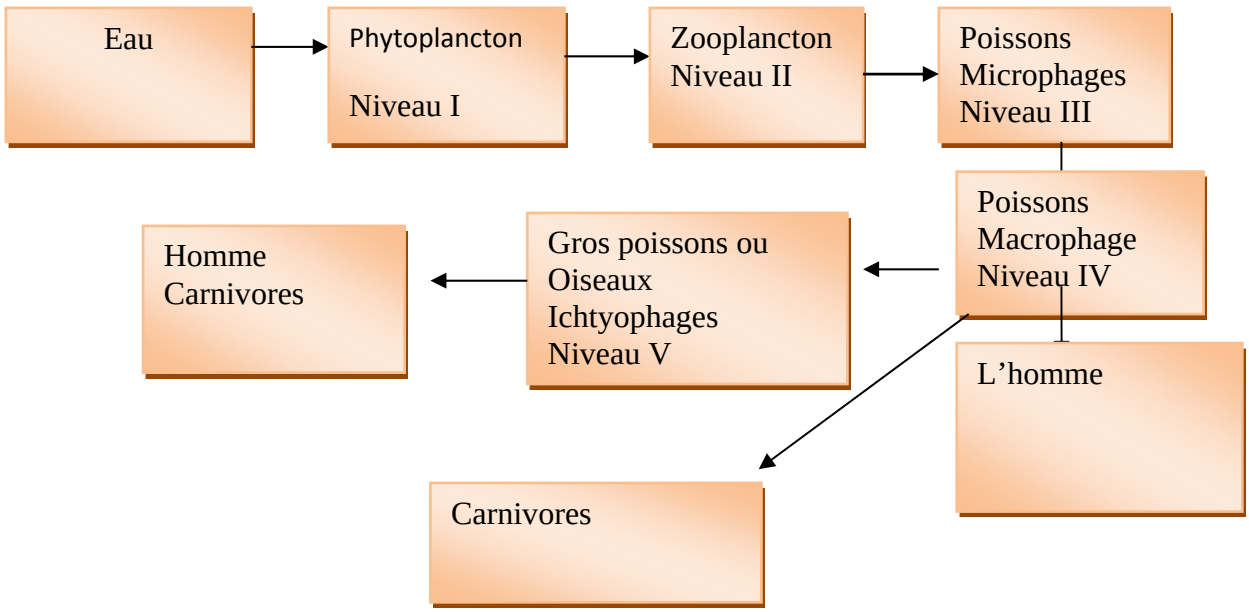


Figure II.1: La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds [19]

La liste des métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émission atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. Ces éléments, sous forme de traces, s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides et peuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation ou à la concentration de particules qui y sont stockées et qui peuvent être remises en suspension à l'occasion de crues **[36]**.

Tableau II.7: Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol(en 10^9g an^{-1}) [37].

Elément	Air	Eau	Sol
Antimoine	3.5	18	26
Arsenic	19	42	82
Cadmium	7.6	9.1	22
Chrome	31	143	898
Cuivre	35	112	971
Plomb	332	138	759
Mercure	3.6	6.5	8.3

Nickel	52	114	294
Sélénium	6.3	41	41
Vanadium	86	33	128
Zinc	132	237	1322

II.6.1.1 Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment: il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions **[38]**.

Le sol, comparativement à l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds, Tableau (II.2).

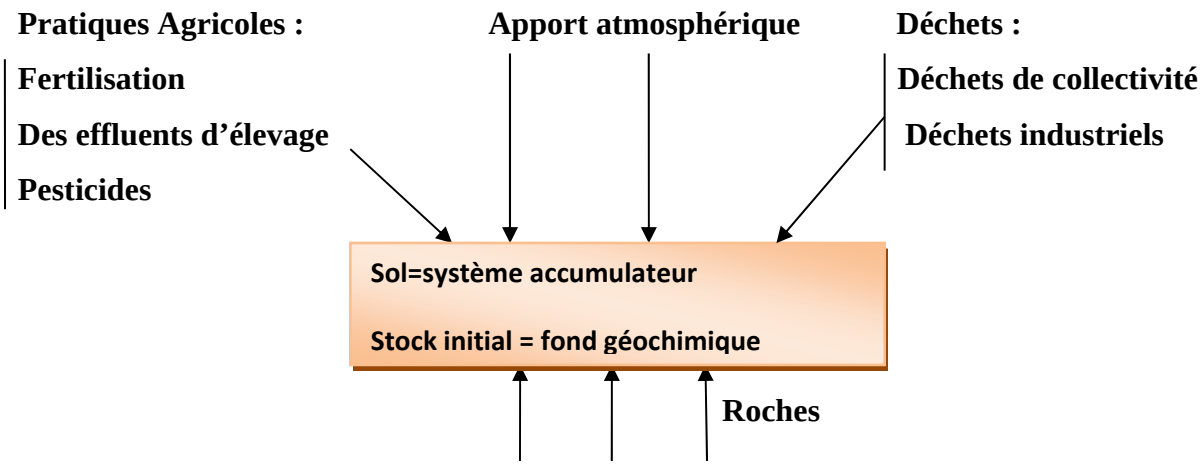


Figure II.2 : Origine des éléments traces métalliques dans le sol [37]

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentation des flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles.

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo- limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux **[39]**. Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds **[36]**.

II.6.1.2 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 **[40]**.

II.6.1.3 Contamination de l'eau [41]

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

- 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'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes ;
- Le potentiel redox du sol ;
- La composition minéralogique du sol : (complexation des métaux par les substances humiques).

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

II.6.2 Les effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entres eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. Le tableau II.7 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé **[42]**.

Tableau II.8: Effets de certains métaux lourds sur la santé [43].

Métaux	**Effet sur la santé**
Arsenic	• Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau…) ; • Pas d'organes ciblent pour les expositions de longues durées.
Cadmium	• Potentiel toxique élevé ; • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; • Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Chrome	• Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; • Trouble dermatologiques, anémie ; • 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 ; • Lésion du foie par voie orale sur période longue
	• Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ;

Mercure	• Cerveau et rein touchés ; • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système neveux central et périphérique ; • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	• Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; • Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	• Entraîne l'anémie forte dose ; • Perturbe le système nerveux et les reins ; • 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 ou par inhalation ; • Mais, le chromate de zinc est cancérigène

II.7 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.

Tableau II.9: Les méthodes d'éliminations des métaux lourds [37]

	Mercure	Argent	Plomb	Cuivre	Zinc	Nickel	Chrome	Cadmium	Cobalt
Pré chloration	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.

Donne l'efficacité d'élimination des métaux lourds par ces procédés.

II.7.1 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 **[44]**.

II.7.2 Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours des ces dernières années, ont peut 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+}**[45]**. 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 **[46]**.

II.7.3 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).

II.7.4 Electrocoagulation- floculation [47]

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. En électrocoagulation, on utilise 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. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique.

II.7.5 Fixation biologique [46]

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 intensifs 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.

II.7.6 Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés 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 **[48]**.

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 **[49]**.

II.8 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 don cassez 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.

CHAPITRE 03

Généralités sur
Le procédé d'adsorption

III.1 Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques**[54]**.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc.…. **[55].**

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption **[56]**.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur Le phénomène d'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

III.2 Etude du phénomène d'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse **[57]**.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant **[58]**.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de pression, est connu comme étant la désorption **[59]**.

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces **[60]**. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint **[61]**.

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler parfois sous forme d'une couche mono moléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples (multicouche), à la surface d'un matériau, d'où des propriétés particulières et différentes de celles au sein du fluide (gaz ou liquide). Dans le cas des solutions par exemple, au niveau de toute interface, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules, due à l'adsorption de ces dernières **[59]**. Ce phénomène physico-chimique résulte des attractions électrostatiques qui s'exercent entre les diverses particules situées dans les deux phases où les olive est connu comme étant l'adsorbant et la substance qui s'adsorbe l'adsorbat **[59]**. Le phénomène d'adsorption est caractérisé par l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant **[62]** où cinq types d'interfaces gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, existent selon la nature des deux phases contiguës où on peut distinguer le cas où ces dernières sont pures ou en mélanges **[59]**.

III.3 Mise en évidence de l'adsorption par les solides

La figure(III.1) montre schématiquement les trois manifestations classiques de l'adsorption à la surface d'un solide **[63]** : Le cas 1 concerne l'adsorption d'un gaz pur (A) par un adsorbant et est caractérisé par une chute de pression du gaz dés qu'un volume donné de ce dernier est mis en contact de l'adsorbant où la concentration des molécules de (A) qui forment la phase adsorbée, est nettement plus élevée à la surface que dans la phase gazeuse.

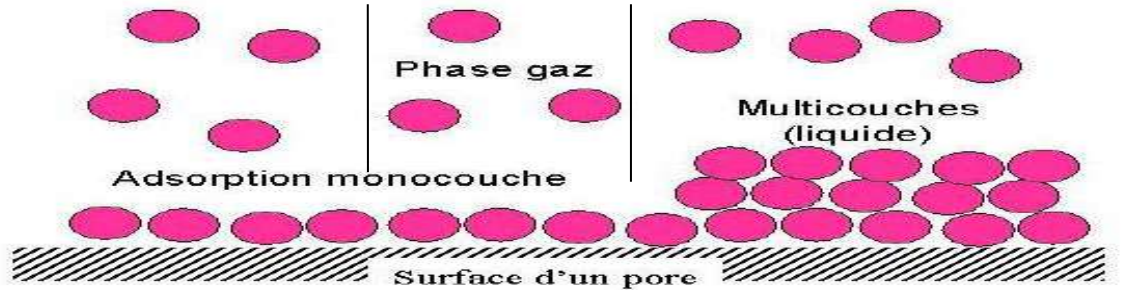


Figure III.1: Le phénomène d'adsorption [64]

Le cas 2 concerne l'adsorption d'un mélange gazeux binaire (A+B), caractérisé aussi comme dans le cas précédent, par une chute de pression ainsi qu'une composition de la phase adsorbée assez différente de celle du mélange gazeux. Le cas 3 concerne l'adsorption d'un mélange liquide (A+B) sur le solide adsorbant, où un composé est préférentiellement adsorbé par rapport à l'autre. Ces phénomènes d'adsorption par les solides sont dus à des forces d'interaction physiques entre les atomes ou groupement d'atomes, qui constituent la couche superficielle du solide, tout en faisant intervenir les forces de Vander Waals ainsi que les liaisons hydrogène **[59]**.

Le phénomène physique mis en œuvre est l'ADSORPTION : il s'agit d'un transfert d'une phase liquide (contenant des substances) vers une phase solide avec rétention des molécules en solution et en suspension dans l'eau sur la surface de contact du charbon actif. Elle peut se décomposer en 4 phases :

- Transfert de la particule (très rapide)
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec le charbon (rapide),
- Diffusion de l'eau à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lent),
- Adsorption des particules dans un micropore du charbon (très rapide).

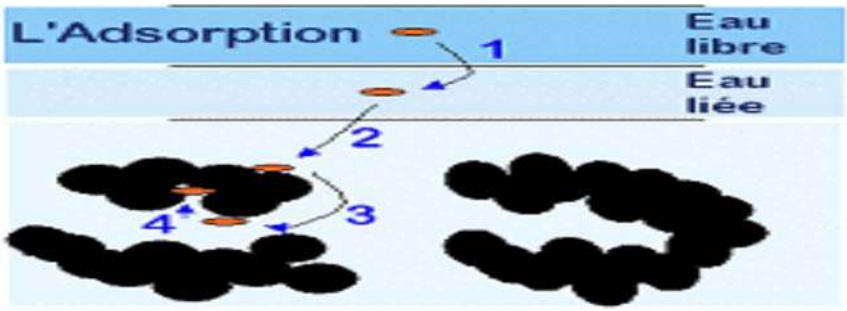


Figure III.2 : Différentes étapes d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide [64].

L'intensité d'une adsorption dépend de la concentration du soluté dans le liquide ainsi que de sa polarité et de la température du système. Une substance polaire soluble dans l'eau ou dans un autre solvant, s'adsorbe mal sur un adsorbant, comparativement à une substance non polaire qui peut être totalement retenue. Généralement l'adsorption est moins performante en présence de solvants polaires et chaque type d'adsorbant est caractérisé par une isotherme d'adsorption **[64]**.

III.4 Interprétation des isothermes d'adsorption physique

Une isotherme d'adsorption exprime une relation entre la quantité adsorbée et la pression ou la concentration dans la solution. Cette relation empirique est surtout valable pour des concentrations modérées **[65]**. D'une façon générale, il peut être considéré que l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction du soluté par l'adsorbant est plus forte. Lorsque le soluté est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption a d'abord lieu aux pressions relatives les plus faibles (domaine A), sur les centres les plus actifs de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc.

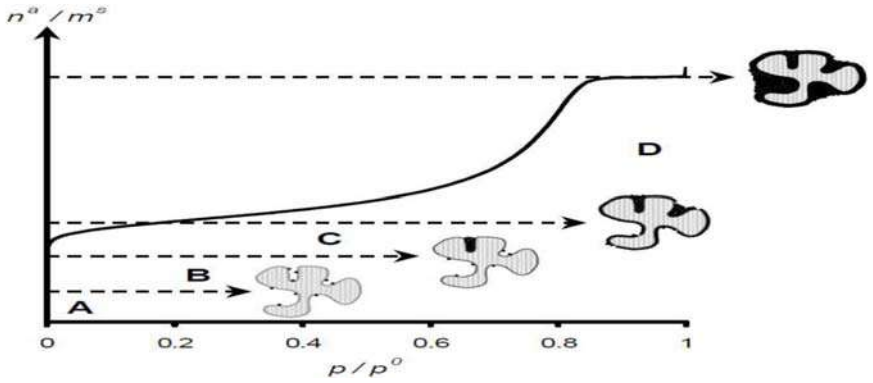


Figure III.3 : Interprétation des isothermes d'adsorption physique [65].

La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant. Les molécules adsorbées sur ces sites actifs sont le plus fortement liées, avec une énergie d'adsorption dépendant de la nature du couple adsorbant/soluté, d'où des interactions mises en jeu, plutôt spécifiques. C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que les micropores les plus étroits (ultra micropores), sont remplis, à une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (domaine B). Le domaine C est celui de l'adsorption mono moléculaire où vers la fin, la surface du solide peut être

considérée statistiquement, entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Lorsque la pression relative d'équilibre augmente (domaine D), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement, menant à l'adsorption multimoléculaire. À partir d'une certaine pression dans le domaine D, il peut être observé une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores **[65]**.

III.5 Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) **[66]**.

- **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.
- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible **[54]**. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

L'adsorption, dans la majorité des cas, est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exo thermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures **[66]**.
Le tableau(III.1) récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau III.1 : Différences entre physisorption et chimisorption [67]

	Physisorption	**Chimisorption**
Type de liaison	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500

III.6 Les Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 $m^2.g^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $m^2.g^{-1}$**[66].**

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. **[68].**

III.6.1 Zéolites

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO4 et AlO4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux **[69].**

Leur surface spécifique ne dépasse pas 900 m2. $g^{-1,}$ ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolithes sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs **[70].**

Le domaine d'application des zéolites est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel...etc.

La production mondiale annuelle de zéolites est de 150000 tonnes par an. Ils sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants **[68].**

III.6.2 Alumines

Les alumines activées (Al_2O_3, 0,5 H_2O) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint 350 $m^2.g^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides.

La production mondiale annuelle d'alumines s'élève à 75000 tonnes par an **[68]**.

III.6.3 Argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse **[69].**

III.6.4 Gels de silice

Le gel de silice (SiO_2, n H_2O) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 $m^2.g^1$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique.

Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif **[69].**

III.6.5 Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux **[66]**.

III.6.6 Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important.
Par conséquence, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement **[68]**.

III.7 Choix de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèse : charbons actifs, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolithe, terres décolorantes. Les adsorbants industriels doivent avoir les critères suivants **[71]**:

- Sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat.
- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilises de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Une bonne résistance aux contraintes mécaniques et au contact du fluide.
- Un prix peu élevé.

Les adsorbants sont caractérisés par certaines propriétés physiques dont les plus importantes sont la porosité interne, le degré de vide externe, la masse volumique et la surface spécifique et où à titre indicatif les valeurs numériques pour certains adsorbants assez utilisés sont montrées dans le tableau (III.2).

Tableau III.2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [71].

Adsorbant	**Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)**	**Taille des pores (nm)**	**Porosité interne**	**Masse volumique apparente (kgm^{-3})**
Charbon actif	400à2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaire carbonés	300 à 60	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

III.8 Les procédés d'adsorption

Les procédés d'adsorption peuvent être classés selon les trois groupes suivants **[71]** :

- Les procédés discontinus;
- Les procédés semi-continus ;
- Les procédés continus.

III.8.1 Les procédés discontinus

Ce type de procédé est fréquemment utilisé pour le traitement des liquides. Le liquide à traiter et l'adsorbant sont mélangés dans un contacteur, comme schématisé sur la figure (3.11).L'adsorbant est généralement réduit en poudre de moins de 100 microns. Très souvent la chaleur doit être apportée pour diminuer la viscosité du liquide et ainsi augmenter la diffusivité du soluté. A la fin de l'opération, la suspension est filtré, le liquide et le solide sont séparés puis l'adsorbant est lavé et régénéré. L'opération d'adsorption est analogue à une extraction liquide - liquide, l'adsorbant jouant le rôle du solvant **[72]**.

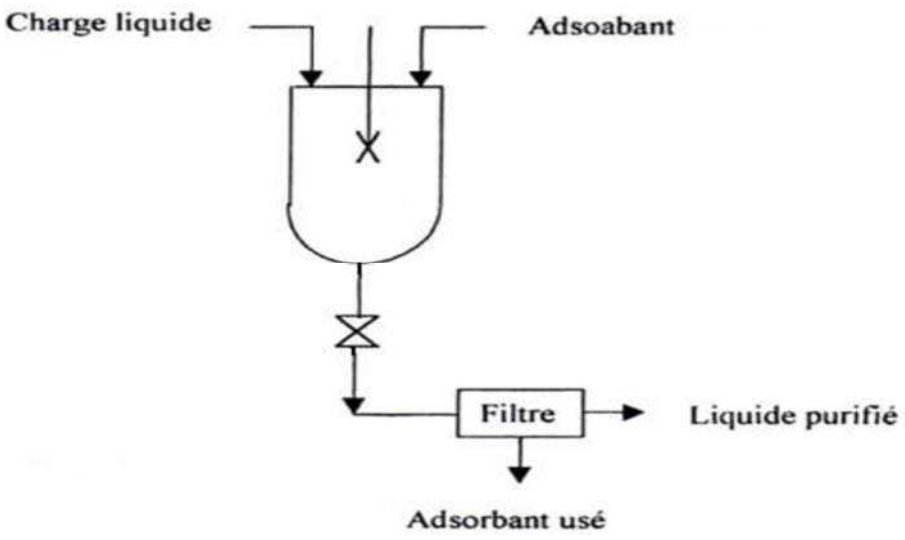


Figure III.4 : Adsorption discontinue [72]

III.8.2 Les procédés semi-continus

Ce type de procédé est réalisé le plus souvent au moyen de plusieurs adsorbeurs opérant soit en lit fixe, soit en lit fluidisé dont l'un au moins est en régénération pendant que les autres fonctionnements en adsorption **[72]**.

III.8.2.1 Adsorption en lit fixe

Dans ce type d'opération, l'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes. Les particules on tune granulométrie étroite mais leur taille moyenne varie entre 60 μ et 5 mm. L'existence d'une zone d'adsorption est mise en évidence et elle progresse au cours du temps de l'entrée à la sortie de la couche, à la manière d'un front. La vitesse d'avancement du front dépend de la cinétique d'adsorption et de la vitesse superficielle du fluide dans la colonne. Le fluide qui quitte la couche est en équilibre avec l'adsorbant qui se trouve au bas de la colonne **[72]**.

III.8.2.2 Adsorption en lit fluidisé

Le lit d'adsorbant est fluidisé par un courant du fluide à épurer uniquement par adsorption. Toutes les études effectuées jusqu'à présent prouvent que l'équilibre thermique entre gaz et solide se réalise très rapidement à l'entrée de la couche, et à cause du brassage, causé par les bulles, l'ensemble de la couche peut être considérée à température uniforme. De même, il semble qu'en raison de l'importante de la surface spécifique externe des particules, l'étape diffusionnelle n'est pas prépondérante sur le transfert de matière et comme les

particules sont en général petites (dp<1 mm), la vitesse du transfert par diffusion interne est élevée. Ainsi il peut être considéré que l'équilibre de concentration se réalise rapidement entre le gaz et le solide et admis que le gaz quittant la couche est en équilibre avec l'ensemble des particules. La concentration en soluté dans le gaz évolue donc continuellement au cours du temps et par suite ce type de mise en contact par fluidisation s'avère peu efficace vis à vis de l'adsorption **[72]**.

III.8.3 Les procédés continus

Ce type de procédé repose sur la circulation des particules en lit mobile. Dans les systèmes continus le solide et le liquide circulent à contre -courant. L'unité d'adsorption comprend deux parties:- Une section adsorption proprement dite; - Une section régénération. Ce type de système commence à être utilisé pour le séchage de l'air (déshumidification). Le contact gaz-solide se fait soit dans des lits mobiles soit encore dans des lits fluidisés multi étagés avec circulation de solide entre les étages **[72]**.

III.9 La capacité de fixation ou d'adsorption

III.9.1 Définition

La capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée par unité de masse d'adsorbant frais dans les conditions opératoires. La capacité d'adsorption d'un charbon définit son aptitude à éliminer les impuretés, telles que DCO, coloration, phénols, ions métalliques, etc., contenus dans l'eau. Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon [20] et sont comme suit:- L'indice «phénol» qu'est utilisé pour rendre compte de l'efficacité d'un charbon pour l'élimination des goûts et odeurs.- L'indice « iode» qui caractérise les performances du charbon pour l'élimination, des composés à faibles poids moléculaires (diamètre effectif des micros pores inférieur à 400 A).

L'indice « mélasse» qui concerne surtout l'adsorption des composés à poids moléculaires élevé (la dimension des pores variant de 10 à 5000 A).

La capacité d'adsorption (fixation) peut être, généralement, exprimée par une relation simple dont l'expression **[74]**.

$$q = \frac{(c_0 - c_e).V}{m} \qquad \text{(III.1)}$$

Avec :

C_0, C_e: Concentrations initiales et à l'équilibre en métal dans la solution [mg/l].

q: La capacité d'adsorption [mg/g].

V: Le volume de la solution [l].

m: La masse de l'adsorbant [g].

III.10 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Effet de la surface spécifique :**

La quantité de substance adsorbée est proportionnelle non pas au volume, mais bien à la surface de l'adsorbant solide. En effet la couche adsorbée n'a qu'une épaisseur d'une à plusieurs molécules. Autrement dit, ce n'est que la quantité adsorbée par unité de surface dans un petit volume, comme c'est le cas des poudres très fines comme le noir de platine ou le charbon activé. Le charbon de bois ou le noir animal présentent de nombreuses cavités microscopiques, car les cellules ont éclaté et leur contenu s'est évaporé ou carbonisé en laissant des alvéoles vides, communicantes, pouvant être nettoyées à la vapeur d'eau surchauffée. Du charbon actif peut donc être obtenu en granulé ou en dont le pouvoir adsorbant est environ 100 fois plus grand.

La surface peut alors atteindre 1000 à 1500 m²/g **[75]**. Les solides issus de milieux naturels (argiles, silice, etc.) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique des milieux poreux (pH, nature des cations liés, saturation de surface par les molécules organiques). Les adsorbants industriels, essentiellement, les charbons, développent des surfaces spécifiques importantes.

- **Effet de la température :**

L'élévation de température est favorable à la désorption, diminuant ainsi la quantité du constituant adsorbé **[77]**.

- **Effet de la concentration :**

L'adsorption de telles substances ou ions s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration et a lieu plus lentement **[77]**.

- **Effet des ions adsorbées (ou mélange) :**

L'adsorption est caractérisée par une sélectivité très marquée, où dans les mêmes conditions un adsorbant donné adsorbe certains ions (ou substances) préférentiellement à d'autres. Selon une règle générale, les ions qui forment avec l'ion du réseau de charge opposée les composés difficilement solubles ou peu dissociés, sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique **[77]**.

- **Effet du pH:**

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre **[75]**.

- **Effet de la polarité:**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon celui qui a plus grande polarité **[75]**.

- **Variation de la capacité d'adsorption :**

Il y a augmentation de la capacité d'adsorption surtout dans les cas suivants **[73] [76]**:

- ✓ Lorsque la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- ✓ Lorsque le poids moléculaire du soluté augmente.
- ✓ Lorsqu'il y a diminution du pH et que celle-ci s'accompagne d'une diminution de la solubilité du soluté.
- ✓ Lorsque la concentration du soluté adsorbant est élevée.
- ✓ Lorsque la granulométrie de l'adsorbant est faible.
- ✓ Lorsque la taille des molécules adsorbables est faible.

Il faut noter que la variation de la concentration du soluté en solution est proportionnelle à la racine carré du temps de contact et la composition chimique de la plupart des eaux usées est très complexe où chacun des constituants étant plus ou moins adsorbable en fonction de sa structure moléculaire, sa solubilité ... etc. Ces effets sont montrés comme suit:

- ✓ L'adsorption augmente lorsque la solubilité du soluté diminue.
- ✓ Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que celles linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- ✓ Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.
- ✓ De façon générale, les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées et donc les molécules non dissociées seront mieux adsorbées.
- ✓ Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les grosses molécules sont plus adsorbables que les molécules de petite dimension et de même nature chimique. Ceci est attribué à l'existence d'une liaison plus forte entre le soluté et le charbon, rendant ainsi la désorption plus difficile.
- ✓ La nature des groupes fonctionnels influence l'adsorption.

III.11 Isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée (équation III.2):

$$q_i = f(p_i, p_j, T) \text{ ou } qi = f(c_i, c_j, T) \quad \text{(III.2)}$$

Avec :

q_i : La quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant ($molkg^{-1}$),

p : Les pressions partielles (Pa),

T : la température (K),

C : les concentrations dans la phase fluide ($molm^{-3}$).

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques **[78]**.

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption **[54]**.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (figure III.4).

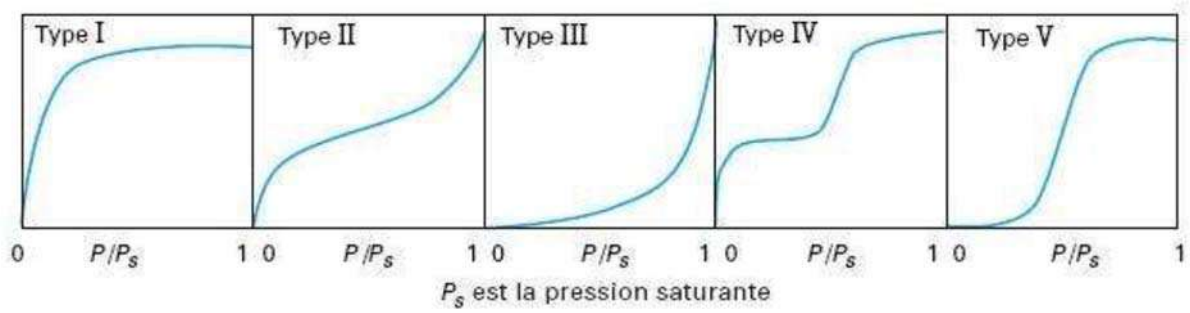


Figure III.5 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux

- Les isothermes de Type I : C'est le type de Langmuir.

La forme est hyperbolique et la courbe m = f (P/Po) approche asymptotiquement une valeur limite constante, avec P la pression partielle [mmHg], P0 la tension de vapeur du soluté [mmHg], P/Po exprimant l'activité ou saturation relative du soluté.

Ce type d'isotherme a lieu lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et aussi dans le cas d'adsorption chimique. L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour une couche mono moléculaire complète. On rencontre ce type d'isotherme dans le cas d'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption **[79]**.

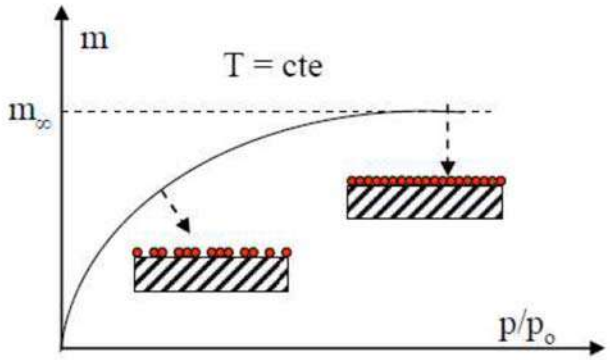


Figure III.6: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type I [71].

- Les isothermes de Type II:

C'est le type appelé sigmoïde. La courbe m = f (P/Po) admet une asymptote pour P/Po =1. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur définie. C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500A°environ). Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important **[79]**.

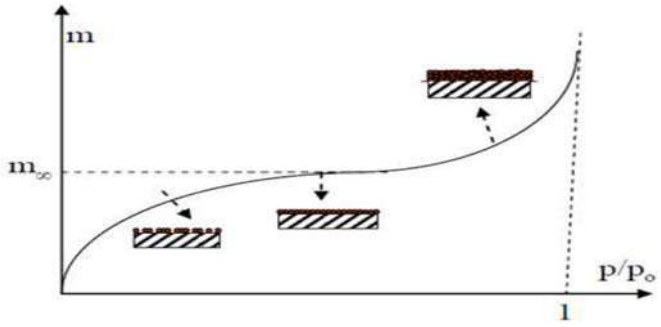


Figure III.7: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type II [79].

- Les isothermes de Type III:

La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croit sans limite jusqu'à ce que P/Po tende vers 1. Une couche

multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption est inférieure a la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est peu fréquente. Elle indique la formation de couches poly moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire **[79]**.

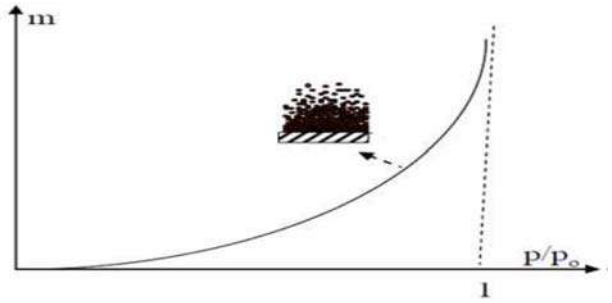


Figure III.8: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type III [71].

- Les isothermes de Type IV:

Les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour P/P0 = 1. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarites. Cette isotherme a lieu dans le cas des solides poreux, avec des diamètres des pores compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Quand on augmente la pression, des couches poly moléculaires se forment; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres du pore que celles-ci se réunissent, et forment alors le mécanisme de séparation des phases liquide et gazeuse, nécessaires, à une plus facile condensation du gaz dans les pores **[79]**.



Figure III.9: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type IV [71].

- **Les isothermes de Type V**:

Les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III pour les valeurs les plus faibles de P/P0. Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a plutôt une ressemblance avec les isothermes du type IV. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cette isotherme donne lieu aussi comme pour le cas de l'isotherme de type IV à une hystérisée. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est- à- dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores **[79]**. Donc pour le type IV et V il ya le phénomène d'hystérésis (adsorption suivie de désorption), et l'absence de l'asymptote, et c'est ce qui les caractérisent des autres types.

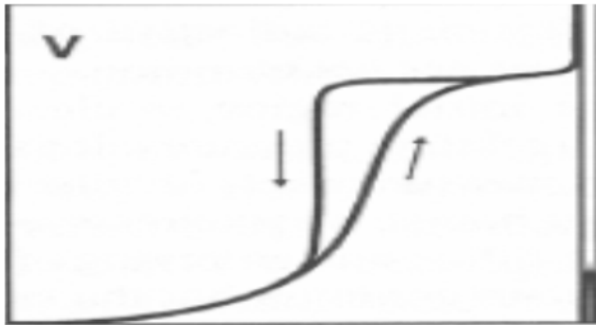


Figure III.10: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type V [71].

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption

est un phénomène de remplissage de volume. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants **[78].**

III.11.1 Isothermes d'adsorption des corps purs

III.11.1.1 Modèle de Henry

Ce modèle prédit que, à faible concentration, la quantité adsorbée q croît linéairement avec la concentration (équation III.3) :

$$p_s . n = K\ c \qquad \text{(III.3)}$$

Avec

K : la constante de Henry,

p_s: La masse volumique de l'adsorbant ($kg.m^{-3}$).

La relation de Henry devrai être valable pour tous types de systèmes adsorbat-adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.

III.11.1.2 Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir (équation III.4) :

$$n = \frac{n_s.b.c}{1+b.c} \qquad \text{(III.4)}$$

Avec :

n_s: La quantité d'adsorption maximale en monocouche,

b: la constante de Langmuir.

Le paramètre b dépend de la température selon la relation de Van'tHoff (équation III.5) :

$$b = b_0\ \exp(\frac{E}{RT}) \qquad \text{(III.5)}$$

Avec

E: une énergie d'activation pour l'adsorption.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

III.11.1.3 Modèle de Freundlich

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes **[27]**:

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante :

$$q = k_f . c^{1/n} \qquad \text{(III.6)}$$

Avec

q : la capacité d'adsorption [mg/ g],

C: concentration à l'équilibre en mg/l;

KF et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\text{Ln } q = \text{Ln KF} + 1/n \text{ Ln C} \qquad \text{(III.7)}$$

On obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine égale à Ln KF, d'où on tire les constantes de Freundlich KF et n.

III.11.1.4 Modèle de Langmuir-Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Langmuir-Freundlich (équation III. 8) :

$$n = \frac{n_s . b . c^{m}}{1 + b . c^{m}} \qquad \text{(III.8)}$$

Avec

m: une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Langmuir-Freundlich se réduit au modèle de Langmuir pour m = 1. Pour m < 1, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine (c = 0) tend vers l'infini.

III.11.1.5 Modèle de Dubinin- Redushkevich

Le modèle de Dubinin-Redushkevich s'est inspiré du modèle de Dubinin- Polanyi. Ce dernier se base sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat W est uniquement une fonction du potentiel de ce champ ε :
(Equation III.9) :

$$W = f(\varepsilon) \text{ ou } \varepsilon = RT \ln (Ps/P) \quad \text{(III.9)}$$

Avec

Ps : est la pression saturante.

La fonction f n'est pas définie théoriquement, on a donc recours à des corrélations empiriques. Selon la proposition de Dubinin-Radushkevich (équation III.10) :

$$W = W_0 \exp(-k\,\varepsilon^2/\beta^2) \quad \text{(III.10)}$$

Avec

W_0 : le volume maximal adsorbable

k : une constante

β : une constante de désorption.

La corrélation de Dubinin-Astakhov introduit un paramètre supplémentaire m lié à la distribution des tailles de pores (équation III.11) :

$$W = w_0 e^{(-k\varepsilon^m/\beta^m)} \quad \text{(III.11)}$$

À partir de la connaissance sur les volumes d'adsorbat, on peut calculer les quantités adsorbées en utilisant la densité du liquide pour les molécules adsorbées.

Un des défauts majeurs des modèles de Polanyi-Dubinin réside dans leur inconsistance thermodynamique dans le domaine de Henry.

III.11 .1.6 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

Les modèles mentionnés précédemment décrivent uniquement lesisothermes d'adsorption de type I. Les isothermes d'adsorption de type II et IIIpeuvent être décrites par une théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller **[78]**, basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit àla théorie de Langmuir.

Le modèle de BET a été initialement établi avec l'hypothèse d'un nombre infini de couches (équation III.12) :

$$n = \frac{n_m .K .P}{(1-P/P_S)[1-(P/P_S)+KP]} \qquad \text{(III.12)}$$

Avec

n_m: La capacité d'adsorption dans la première couche en contact avec le solide,

K: La pente initiale.

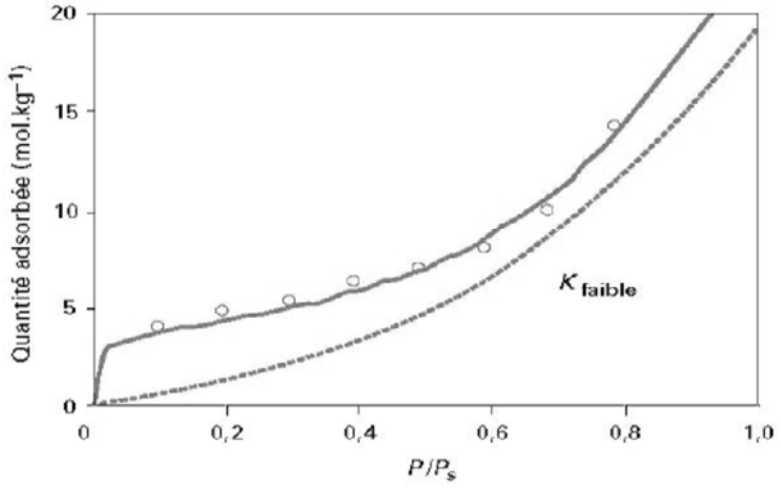


Figure III.11: Description des données expérimentales de l'adsorptionde H2O dans une alumine activée (25 °C) par le modèle de BET [54]

Le modèle précédent (équation III.12) prédit une quantité adsorbée infinie à la pression saturante. Ce comportement irréaliste peut être éliminé enconsidérant un nombre fini de couches m (équations III.13) :

$$n = \frac{n_m .K .P}{(1-P/P_S)} \frac{1-(m+1)(p/p_s)^m + m\,((p/p_s)^{m+1}}{1-(P/P_S)+KP[1-(p/p_s)^m]} \qquad \text{(III.13)}$$

Le modèle de BET est utile pour décrire les systèmes gaz-adsorbant avec condensation capillaire dans les pores dont la distribution des tailles conduit généralement à des isothermes d'adsorption de type II ou III.

Exemple :

C'est le cas de l'adsorption de H_2O dans une alumine activée (Figure III.10).
Le modèle de BET est aussi couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche nm à partir d'une isotherme d'adsorption, généralement obtenue avec l'azote à une température cryogénique (T = 78 K) ; la surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbat recouvrent complètement la surface solide.
Notons que, dans cette condition, une surface de 0,162 nm^2 est utilisée pourune molécule d'azote **[55]**.

III.11 .1.7 Isothermes d'adsorption de mélanges

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de coadsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés. Les mesures des isothermes de coadsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles de coadsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs**[56]**.

III.12 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle.
L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composésur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

- le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;

- le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs ;
- L'adsorption proprement dite.

C'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption **[81]**.

III.13 L'adsorption sur charbon actif

III.13.1 Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m2 .g-1 d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers **[82]**.

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres **[68]**, comme représenté sur la figure(III.11) :

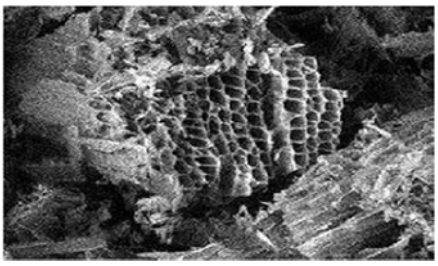


Figure III.12 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [82].

III.13.2 Différents types de charbon actif

III.13.2.1 Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (>1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.

III.13.2.2 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (< 100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide **[83]**. Le tableau III.3 suivant récapitule les Propriétés physiques de charbon actif

Tableau III.3: Propriétés physiques de charbon actif [84]

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m^2/g Diamètre effectif Coefficient d'uniformité Masse volumique Masse volumique des particules	600 à 1500 0.55à1.05 mm 1.6 à 1.8 0.2 à 0.6 1.4 à 1.55	800 à 1500 95% <150 mm (10 mm) 0.5 à 0.6 1.4 à 1.5
Indice d'iode Indice mélasse	600 à 1100 mg/l Adsorption petites molécules Adsorption grosses molécules	

III.13.3 Caractéristiques du charbon actif

- Volume poreux et taille des pores

  Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($cm^3.g^{-1}$).

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes, (figure III.12) **[82]** :

- **Les micropores** : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres (< 2 nm),
- **Les mésopores** : si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres,
- **Les macrospores** : si le diamètre excède 50 nanomètres **[68]**.



Figure III.13: Structure des pores du charbon actif [85].

- Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné **[86]**.

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 $m^2.g^{-1}$.

Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants

Tableau III.4 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [85]

Matériaux adsorbants	**Surfaces spécifiques ($m^2.g^{-1}$)**
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macrospores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques **[86]**.

- Densité apparente

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg. m^{-3}

- Granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide **[82]**.

III.14 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs, les bentonites et les alumines activées.

Pour des raisons économiques et environnementales Le charbon actif a été choisi dans cette étude pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption solide-liquide comme méthode de traitement des solutions aqueuses riche en métaux lourds.

CHAPITRE 04

Partie Expérimentale

IV.1 Introduction

Plusieurs procédés de traitement ont été étudiés pour éliminer les métaux lourds contenus dans les effluents industriels. Parmi ces procédés, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés. L'adsorption est un phénomène d'interface, le simple contact d'un liquide contenant un soluté avec un adsorbant provoque dans ce liquide une diminution de concentration. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve agitée soit utilisé pour obtenir une purification de certains types d'eaux polluées **[87]**.Le taux d'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses dépend largement des caractéristiques de l'adsorbant et des paramètres expérimentaux imposés (pH, dose d'adsorbant, température, …).Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du charbon actif en grain pour l'élimination des ions métalliques Cu^{2+}et Fe^{2+}des solutions aqueuses synthétiques.

Ce chapitre expose les matériel, les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les tests de dépollution par adsorption de l'eau contaminée par les métaux lourds. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées. Les conditions de réalisation des essais cinétiques et les isothermes d'équilibre sont ensuite présentées.

IV.2 Matériel et produits

IV.2.1 Adsorbant et produits utilisés

Les produits qui sont utilisés pour l'étude de la partie expérimentale sont les suivants :

- Des sels comme source de métaux tels que : sels de cuivre, et de fer pour la préparation des solutions métalliques synthétiques :
  - Le sulfate de cuivre II penta hydraté ($CuSO_4$,$5H_2O$), M = 249.68 g.mol^{-1}, il est sous forme decristaux bleu soluble dans l'eau.
  - Sulfate de Fe II anhydre($FeSO_4$), M = 152.02 g.mol^{-1} , il est sous forme solide cristalline blanchâtre soluble dans l'eau à 60 °C.
- Des réactifs tels que :
  - Acide chlorhydrique concentrée à 1N (HCl), M = 36.5 g.mol^{-1}.
  - Hydroxyde de sodium à 0.1 N (NaOH), M = 40g.mol^{-1}.
  - Acétone (CH_3OCH_3), M = 58,079 g.mol^{-1}.

Les indicateurs utilisés pour les dosages par UV :

- Sodium diethyldithiocarbamate $(C_2H_5)_2NCS_2Na$, $3H_2O$, M = 225.31 g.mol^{-1}.
- 1,10-phénanthroline ($C_{12}H_8N_2$, H_2O), M = 198 g.mol^{-1}.

- L'adsorbant utilisé est : le charbon industriel, sous sa forme activée.
- L'eau distillée

L'eau distillée utilisée pour la préparation des différentes solutions, à un pH compris entre 5,4 et 6,8.

IV.2.2 Appareillages

- Verrerie de laboratoire.
- Spectrophotométrie UV – Visible, de marque Perkin-Elmer 550
- Balance, de type Sartorius CP124S-OCE
- Agitateur magnétique, de type E649
- PH mètre, de type Metrohm PH 827.
- Thermomètre
- Etuve
- Dessiccateur
- Agitateur vortex de type topmix FB15024

IV.3 Préparation des solutions

IV.3.1 Préparation des solutions contaminées

Les solutions contaminées (solutions mères) sont préparées à partir des métaux lourds (Cu^{2+}, Fe^{2+}), en faisant dissoudre une masse convenable de $CuSO_4$,$5H_2O$ et $FeSO_4$dans de l'eau distillée. Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre de type Metrohm, menu d'une électrode combinée en verre, pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique HCl 1N ou de la soude NaOH 0,1N.

La préparation des solutions étalons à partir des solutions mères de 1g/l, a servie à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

IV.3.2 Solutions pour les dosages

A. Solution Sodium diethyldithiocarbamate

La solution a été préparée par la dissolution de 10 mg de sodium diethyldithiocarbamate dans 10 ml d'acétone sous agitation pour obtenir la complète dissolution.

L'ion de cuivre peut former un complexe avec l'indicateur incolore celui du « sodium diethyldithiocarbamate ». Le complexe est coloré « jaune» et absorbe la lumière à une longueur d'onde de 801 nm.

B. Solution 1,10-phénanthroline

La solution a été préparée par la dissolution de 10 mg de 1,10-phénanthroline dans 10 ml d'eau distillée en facilitant la dissolution par addition de quelques gouttes d'HCl (1N).

L'ion de fer réagit avec la 1,10-phénanthroline pour donner une coloration « rouge-orangé » qui peut être dosée par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, et absorbe la lumière à une longueur d'onde de 510 nm.

IV.4 Établissement des courbes d'étalonnage

IV.4.1 Courbe d'étalonnage du cuivre

Des solutions à différentes concentrations connues du cuivre ont été préparées (de 1 à 10 mg/l) à partir d'une solution mère de sulfate de cuivre avec une concentration de 1 g/l. Les dilutions ont été préparées en appliquant la relation $C_1V_1 = C_2V_2$ sachant que la masse moléculaire du $CuSO_4$ est de 249.68 $g.mol^{-1}$ et la masse atomique du cuivre de 63.54g. Les concentrations calculées seront celles du cuivre seulement, puis ces solutions ont été mises en contact avec quelques gouttes de l'indicateur correspondant jugées nécessaires et suffisantes pour permettre la réaction entre le métal et l'indicateur et la formation du complexe coloré avant d'être mise dans les cuves pour mesurer l'absorbance de chaque échantillon à la longueur d'onde correspondante à λ_{max} = 801 nm. La courbe obtenue est donnée par la figure IV.1

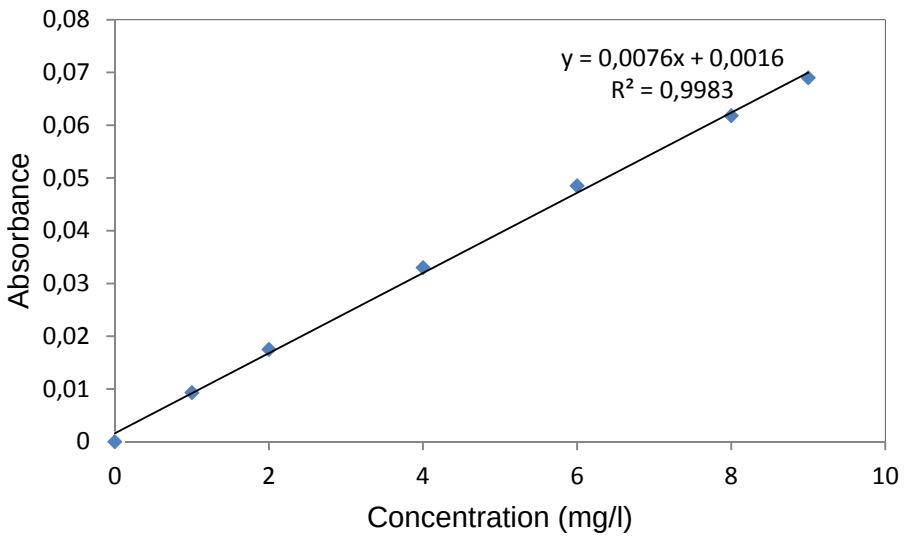


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage du Cuivre (absorbance=f(c))

IV.4.2 Courbe d'étalonnage du fer

Avec la même procédure précédente, les échantillons des différentes concentrations des sulfate de fer ont subi la mesure de leur absorbance à une longueur d'onde de = 510nm, la courbe obtenue est donné par la figure V.2

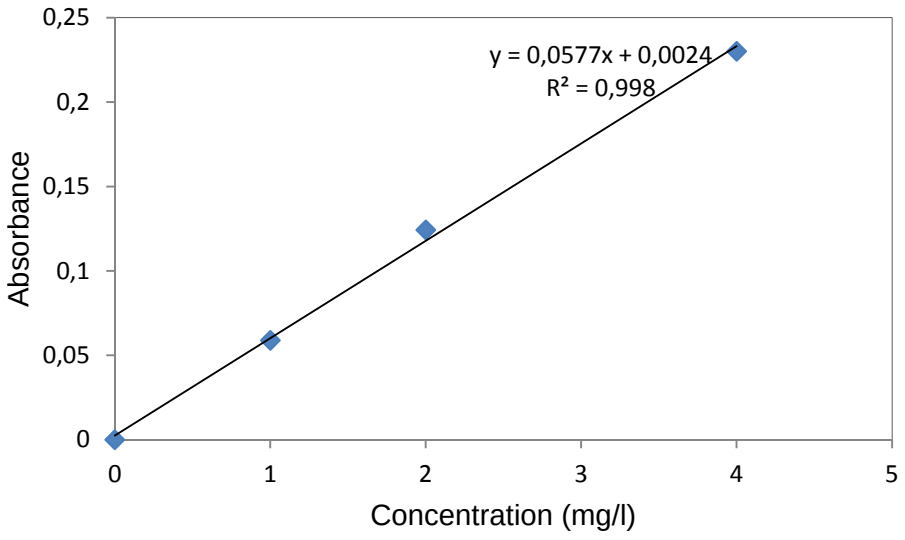


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage du Fer (absorbance=f(c))

IV.4.3 Discussion des courbes d'étalonnage obtenues

A. Cas du cuivre

L'interpolation linéaire de la courbe obtenue donne une droite qui passe par l'origine qui obéit à la loi de Beer-Lambert (équation IV.1) :

$$A = \varepsilon C l \qquad \text{(IV.1)}$$

Où

ε : coefficient d'extinction ($cm^{-1}.l.mol^{-1}$).

C: concentration en Cu^{2+} de la solution (mg/l).

l: épaisseur de la cuvette.

Étant donné que l =1 cm alors on obtient l'équation (équation IV.2) :

$$A = \varepsilon C \qquad \text{(IV.2)}$$

La valeur de ε est donnée par la pente de la droite **[94]**. Les calculs ont permis d'établir l'équation de la droite par l'équation (IV.3) :

$$A = 0\ ,00733.C \qquad \text{(IV.3)}$$

B. Cas du fer

Pour l'ion de fer, la droite comprise entre les concentrations 0 mg/l et 9 mg/l est donnée également par l'équation de Beer-Lambert (équation IV.4) :

$$A = 0{,}05989144.C \qquad \text{(IV.4)}$$

IV.5 Optimisation de l'adsorption du Cu^{2+}et du Fe^{2+} sur le charbon actif

IV.5.1 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

L'étude de l'adsorption des métaux sur le charbon actif, et de l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur le schéma (IV.3) ci-dessous. Le système permet d'avoir un meilleur contact entre adsorbât-adsorbant, en

évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante durant toute l'expérience, en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption.

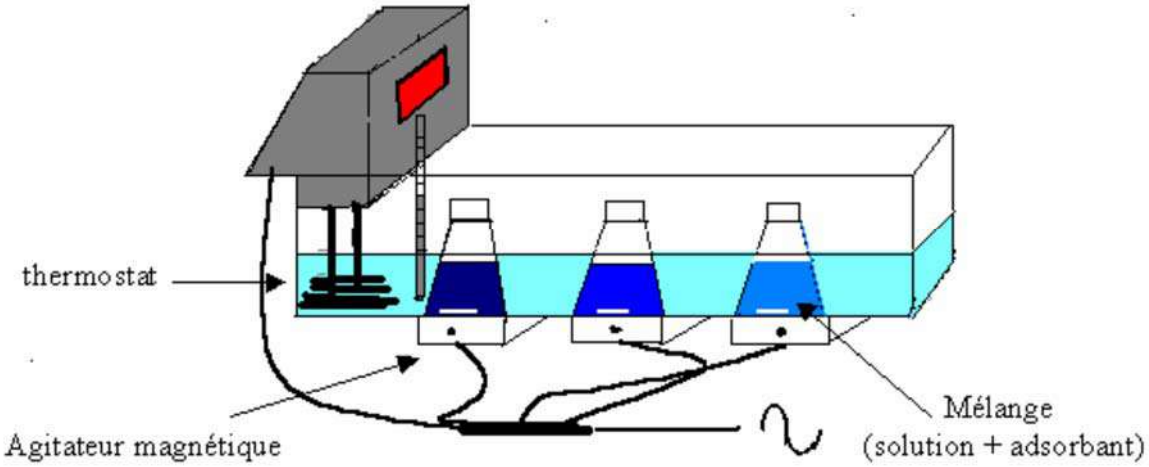


Figure IV.3: Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparée, et ce en diluant une masse adéquate de sel métallique dans un volume d'eau distillée. Ainsi pour chaque ion métallique, une solution mère de 10 g/l est préparée.

Les solutions diluées de ces ions sont préparées à partir des solutions mères. L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais, aussi bien pour la préparation des réactifs que des solutions synthétiques de métal est caractérisée par un pH variant entre 5.4 et 6.8

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (charbon actif) est mise en contact, sous agitation de 250 tr/min, avec une solution synthétique de cuivre ou fer prise séparément (solution monocomposée) et ensuite simultanément (solution multi composée en système binaire), de concentration équimolaire et de volume connu.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré ; celle –ci est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre de diamètre 150 mm. Le filtrat obtenu est analysé par le Spectrophotomètre UV-visible pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique, le solide sera séché à l'étuve à 60°C et analysé par le microscope électronique à balayage. Cette étude est menée relativement à l'effet de paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température, la concentration

initiale, le rapport solide/liquide. Afin d'obtenir l'optimum de chaque paramètre, on fait varier ce dernier, et fixer tous les autres.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifié la loi de Beer-Lambert. L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée q_e et exprimée en mg de métal /g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E et exprimé en pourcentage.

q_e : est défini par la formule suivante :

$$q_e = \left(\frac{c_0 - c_e}{m}\right).v \qquad \text{(IV.5)}$$

Pour le taux d'élimination, il est défini par :

$$E = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0}\right).100 \qquad \text{(IV.6)}$$

Avec

c_0 : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/l).

c_e : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'équilibre (mg/l).

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g).

V : volume de la solution métallique (l).

IV.5.2 Suivi de la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des solutions ioniques de sulfate de cuivre et de fer on a fixé un rapport massique de 500 mg de charbon actif pour 100 ml de solution ionique. Le mélange s'effectue dans des erlenmeyers placés dans un agitateur (modèle E649) à température T=25°C, l'expérience pour chaque échantillon va durer 15 minutes, au cours de cet intervalle de temps des prélèvements de 5 ml de la solution ionique vont être effectués à (t=1, 3, 5, 9, 11, 13 et 15 minutes) afin de déterminer leur concentration, en injectant ces valeurs dans les courbes d'étalonnage, on obtient des valeurs qu'on appellera C_f.

Les valeurs des concentrations C_e en ions adsorbés au cours du temps sontles différences calculées à chaque fois par l'équation (IV.7) :

$$C_e = C_0 - C_f \quad (IV.7)$$

Avec

C_0: C'est la concentration initiale de la solution ionique avant d'être mis en contact avec l'adsorbant (mg/l).

C_f: C'est la concentration finale de la solution ionique (mg/l).

IV.5.2.1 Cinétique d'adsorption de cuivre sur du charbon actif pour différentes concentrations initiales

Dans ce chapitre, toutes les expériences ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit précédemment. Dans un erlenmeyer, on introduit un volume de 100 ml de la solution contaminée par le sulfate de cuivre, les essais ont étés réalisés à la température ambiante. Des concentrations de 50 mg/l, 100 mg/l, 250 mg/l, et 500 mg/l en métal ont été choisies. On règle l'agitation à 250 tr/min. Enfin, on ajoute 0.5 g de charbon actif en grain et on commence l'agitation. Des prélèvements, en fonction du temps, ont étés effectués jusqu'à avoir une concentration constante en métal. Les prélèvements ont été filtrés à chaque fois avant d'être mis en contact avec l'indicateur de sodium diéthyldithiocarbamate et soumis par la suite à la lecture par l'UV-visible (λ=801nm).



Figure IV.4 : La réalisation d'adsorption de cuivre sur du charbon actif pour différentes concentrations initiales

La figure IV.5 représente la cinétique d'adsorption du cuivre par le charbon actif pour différentes concentrations initiales.

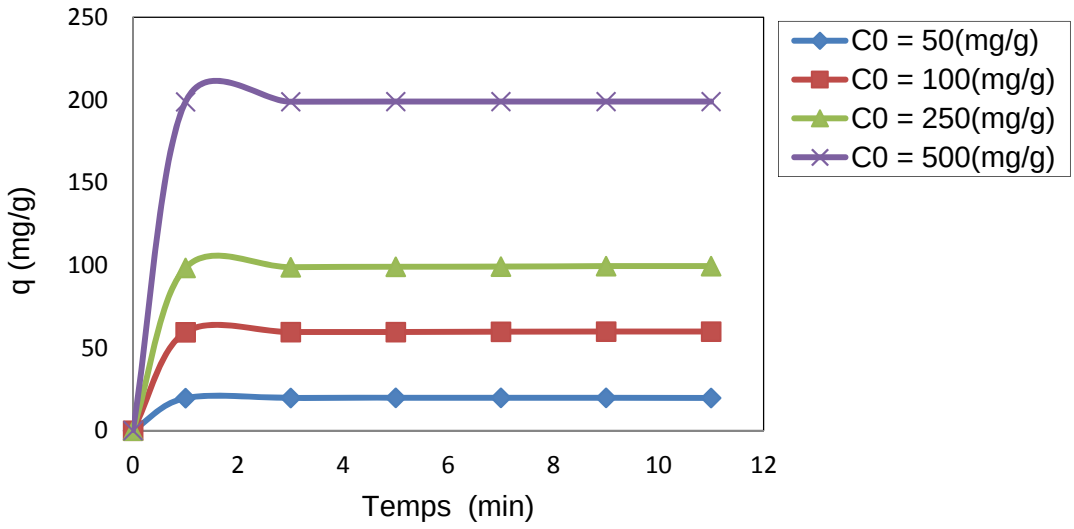


Figure IV.5: Cinétique d'adsorption du cuivre par le charbon actif pour différentes concentrations (v=250 tr/min,r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

Nous avons représenté sur l'axe des ordonnées la variation de la quantité de cuivre adsorbé par unité de masse de chaque échantillon. D'une manière générale nous observons que le taux de rétention du cuivre augmente en fonction du temps, cette dernière montre que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée des cuivre dés les premières minutes de contact charbon-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons aussi que la quantité maximale atteinte du métal adsorbé augmente lorsque la concentration initiale du métal passe de 50 mg/l à 500 mg/l.

En effet, l'équilibre est atteint au bout de 3 minutes qui délimitent les deux étapes distinctes suivantes: une première étape variant entre 0 et 3 minutes qui est une étape très rapide pour se stabiliser avec le temps pouvant être expliquée par la grande disponibilité des liaisons physiques de Van Der Waals et des ponts d'hydrogène au début du processus. Cette affinité est assurée non seulement par les forces d'attraction de Van Der Waals mais aussi par la structure macromoléculaire poreuse, où ces pores constituent des sites pour piéger les métaux lourds. Une deuxième partie allant de 3 à 13 min, beaucoup plus lente dû au fait que pratiquement tous les sites sont occupés, d'où une capacité de rétention constante montrée par

un palier qui correspond à l'équilibre qui est pratiquement atteint juste après 3 min. Pour l'effet de la concentration et comme prouvé par la théorie, plus la concentration initiales des adsorbats est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante.

La décroissance de la courbe après avoir atteint un maximum d'adsorption c'est-à-dire la diminution de la quantité du cuivre déjà adsorbée appelée généralement le phénomène de résorption est supposée due à l'irrégularité de la surface de ce matériau.

IV.5.2.2 Cinétique d'adsorption de fer sur du charbon actif pour différentes concentrations initiales

Dans cette manipulation et pour chaque concentration, nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour le cuivre, Les prélèvements ont été filtrés à chaque fois avant d'être mis en contact avec l'indicateur de 1,10-phénanthroline et soumis par la suite à la lecture par l'UV-visible (λ=510nm).

La figure IV.6 illustre la cinétique d'adsorption du fer par le charbon actif pour différentes concentrations initiales.

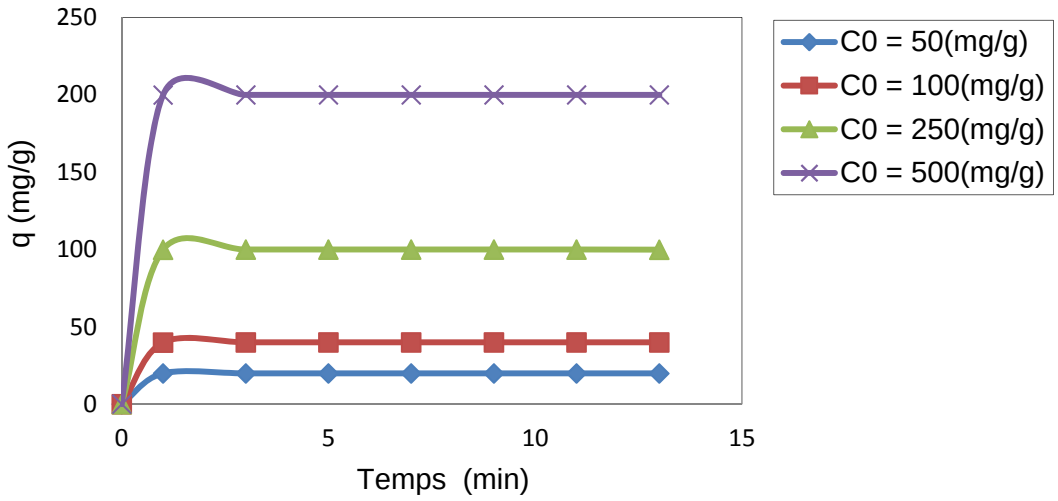


Figure IV.6: Cinétique d'adsorption du fer par le charbon actif pour différentes concentrations initiales (v=250 tr/min,r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

Nous observons la même tendance que pour le cuivre :

La partie croissante de la courbe montre l'augmentation de quantité adsorbée du fer par le charbon actif en fonction du temps pour le phénomène de résorption, il est représenté par un état d'équilibre après un maximum atteint; après environ 3 minutes.

Le phénomène peut avoir la même explication que dans le cas du cuivre.

IV.5.3 Etablissement de l'isotherme d'adsorption

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment. Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique de l'adsorption des ions Cu^{2+}, Fe^{2+}sur le charbon actif en grain. nous avons établi les isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique mise en contact avec une masse d'adsorbant de dose constante, égale à 5 g/l, le mélange est agité à une vitesse de 250 tr/min, l'opération se déroule à la température ambiante (25 °C).Le temps de contact est de 3 minute et à pH = 5.5 pris initialement. Lorsque l'équilibre correspondant à chaque concentration est atteint, un échantillon est prélevé de chaque solution, pour être analysé selon le procédé d'analyse utilisé précédemment. Ces analyses permettent de doser la concentration du métal à l'équilibre, ce qui permet d'évaluer la quantité du métal retenue (adsorbée) parle charbon actif en grain.

L'isotherme d'adsorption du métal considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e): $q_e = f(Ce)$ **[95]**.

IV.5.3.1 Isothermes d'adsorption du cuivre par le charbon actif

L'isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif durant 3 minutes est représentée dans les graphes de figure (IV.7)

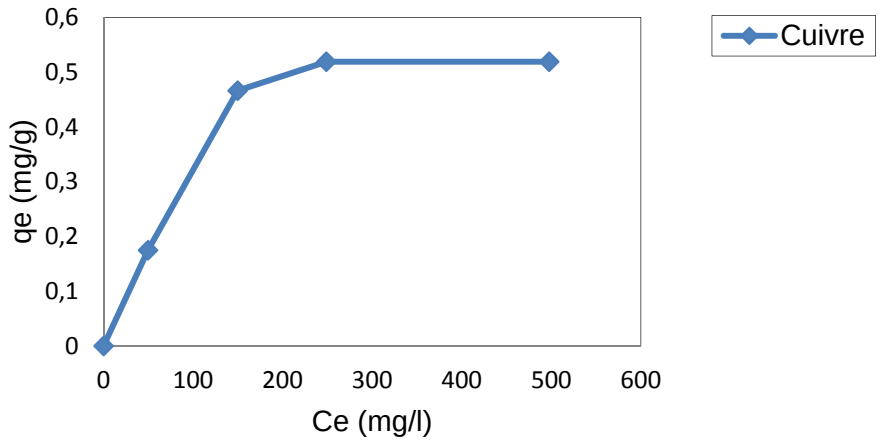


Figure IV.7: Isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif

IV.5.3.2 Isothermes d'adsorption du fer par le charbon actif

L'isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif durant 3 minutes est représentée dans les graphes de figure (IV.8)

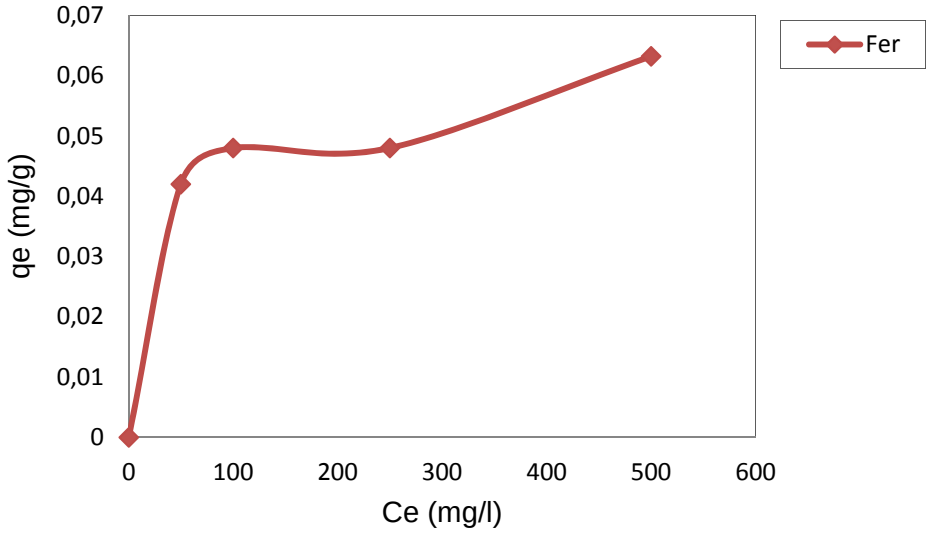


Figure IV.8: Isotherme d'adsorption du fer par le charbon actif

IV.5.3.3 Résultats et discussions

IV.5.3.3.1 Cas du cuivre

Les isothermes d'adsorption du cuivre sur le charbon actif est sous la forme qui correspond à l'isotherme de type (I) comme il est illustré par la figure IV.9

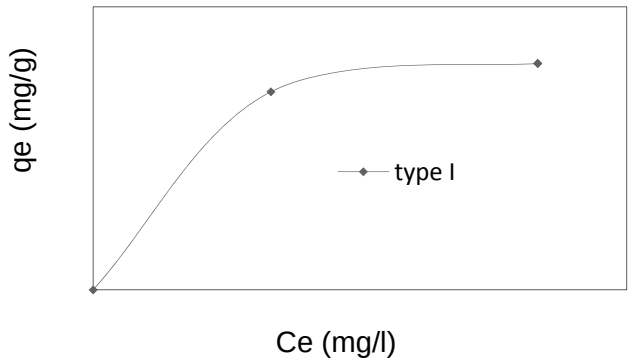


Figure IV.9: Isotherme d'adsorption de type I

Étant donné l'équation (IV.8) :

$$C_e = C_0 - C_S \quad \text{(IV.8)}$$

Avec

C_s: La concentration d'ion du cuivre dans la solution.

Les isothermes montrent que plus la concentration du cuivre diminue dans la solution, plus elle augmente sur l'adsorbant (courbe croissante et concave par rapport à l'abscisse) jusqu'à l'atteinte de l'équilibre entre les deux phases liquide et solide, celui-ci correspond au point de saturation. Les modèles mathématiques qui correspondent à l'isotherme de type I de Langmuir et Freundlich ont été appliqués.

A. Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site (formation d'une monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons donc l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir dont l'expression est donnée par l'équation (IV.9) :

$$q_e = \frac{a.b.C_e}{1+b.C_e} \quad \text{(IV.9)}$$

Avec

q_e: Quantité d'ions adsorbée par unité de masse (mg /g).

C_e: Concentration de l'ion en solution à l'équilibre.

a et b: Constantes de Langmuir.

- **Application de l'équation de LANGMUIR à l'adsorption du cuivre**

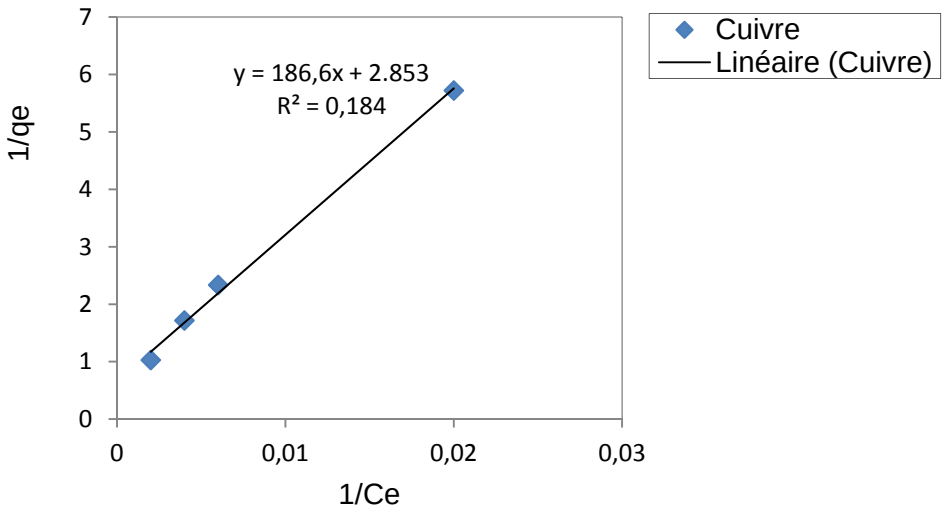


Figure IV.10: isotherme de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur charbon actif.

La linéarisation de l'équation de LANGMUIR nous donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1+b.c}{a.b.c} = \frac{1}{a.b.c} + \frac{1}{a} \qquad \text{(IV.10)}$$

Traitement des résultats : L'application de la l'équation de LANGMUIR nous permet d'obtenir les résultats suivants :

a = 0.35 mg/g

b = 0.0153

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$q_e = \frac{0.005355.C_e}{1+0.0153.C_e} \qquad \text{(IV.11)}$$

B. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse, sa formule empirique est donnée par l'équation (IV.12) :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(IV.12)}$$

- **Application de la loi de FREUNDLICH à l'adsorption du cuivre**

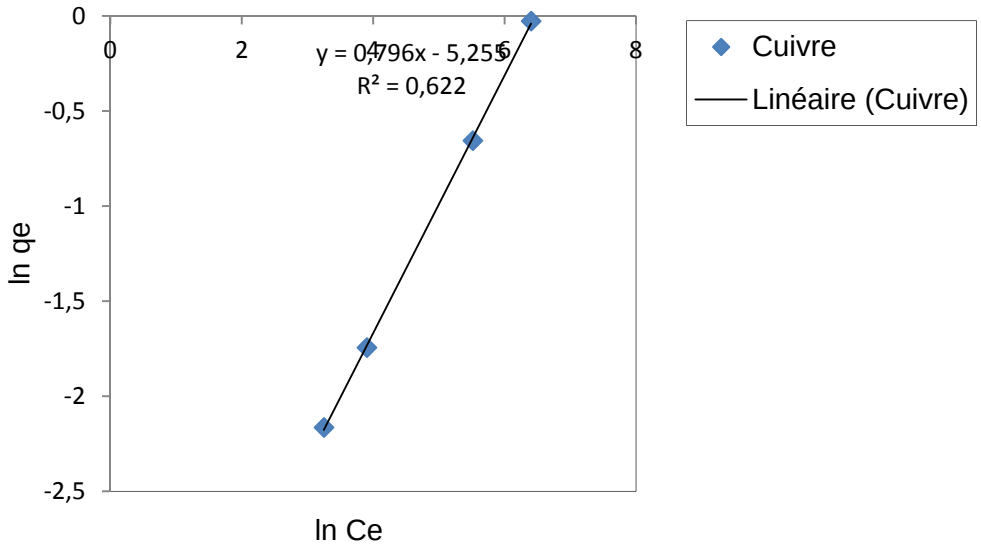


Figure IV.11: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur charbon actif

La linéarisation de l'équation de Freundlich nous donne :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + 1/n \text{ Ln } C_e \qquad \text{(IV.13)}$$

Traitement des résultats : L'application de l'équation de Freundlich nous permet d'obtenir les résultats suivants :

K = 0.0052

1/n = 0.796

n = 1.256

Nous obtenons l'équation suivante :

$$q_e = 0.0052 . C_e^{0.79} \qquad \text{(IV.14)}$$

IV.5.3.3.2 Cas du fer

Les résultats montrent pour le fer l'isotherme est de type IV. Ainsi nous allons appliquer les modèles de Langmuir et celui de Freundlich.

- **Application de l'équation de LANGMUIR à l'adsorption du fer**

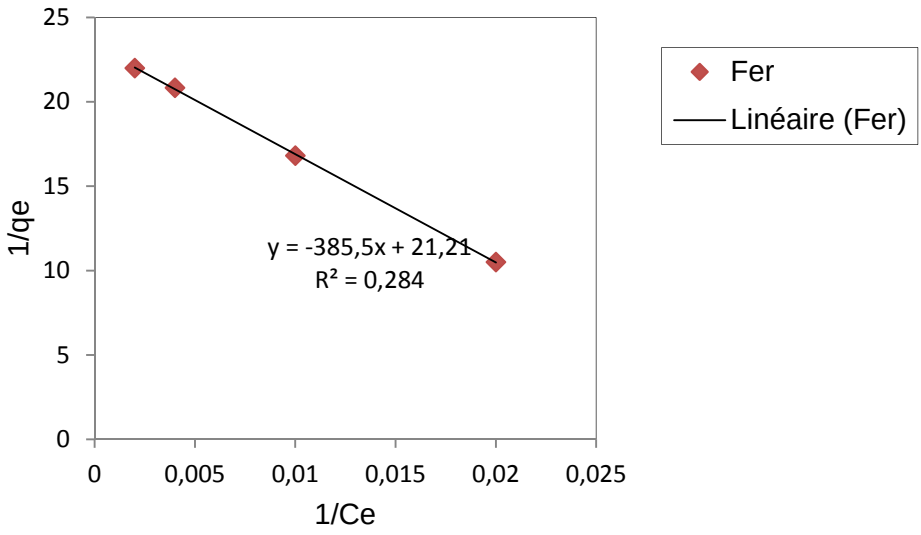


Figure IV.12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer sur charbon actif

L'application de la l'équation de LANGMUIR nous permet d'obtenir les résultats suivants :

a = 0.0047 mg/g

b = -0.551

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$q_e = \frac{-0.00258.C_e}{1-0.0551.C_e} \qquad \text{(IV.15)}$$

- **Application de la loi de FREUNDLICH à l'adsorption du fer**

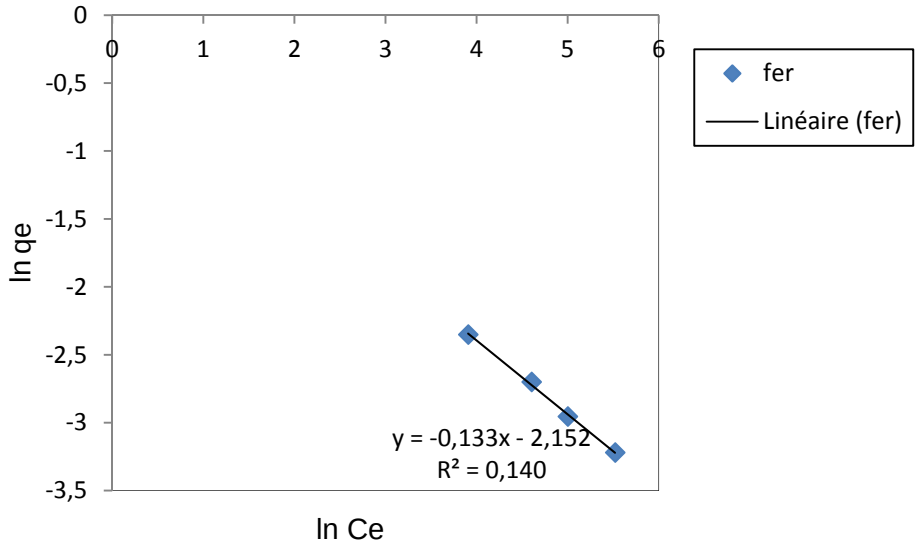


Figure IV.13 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer sur charbon actif

Traitement des résultats : L'application de l' de Freundlich nous permet d'obtenir les résultats suivants :

K = 0.116

1/n = - 0.133

n = - 7.51

Nous obtenons l'équation suivante :

$$q_e = 0.116.C_e^{-7.51} \quad \text{(IV.16)}$$

Donc :

D'après le paramètre d'équilibre R_L, définit comme suit **[96]** :

$$R_L = \frac{1}{1+b.c} \quad \text{(IV.17)}$$

On trouve $0 < R_L < 1$, donc on peut dire que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le cas du cuivre et non pas par le fer.

D'après les valeurs du paramètre d'intensité, 1/n, qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n = 0, l'adsorption est linéaire, c'est à die

que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n < 1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n >1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue **[96]**.

Donc d'après les résultats obtenus, l'isotherme de Freundlich est favorable pour les deux métaux.

IV.5.4 Influence des paramètres physico-chimiques : pH, température et rapport solide/liquide sur l'adsorption du cuivre et du fer

L'adsorption est parfois difficile à interpréter car elle est influencée par de nombreux facteurs, parmi lesquels le pH, la température, la masse de l'adsorbant de charbon actif et la concentration initiale en adsorbat en solution. On maintient tous les paramètres constants sauf un seul, et donc l'influence de ces paramètres sur la quantité éliminée peut être déterminée.

IV.5.4.1 Influence du pH

IV.5.4.1.1 Effet du pH sur l'adsorption du cuivre et du fer et du mélange métallique binaire par le charbon actif à température ambiante

Les quantités maximales adsorbées par le charbon actif à différentes valeurs de pH: 2.08, 3.44, 5.12, 6,5 et 8.5 ont été déterminées puis représentées dans les graphes illustrés par les figures de IV 14 à IV 16.

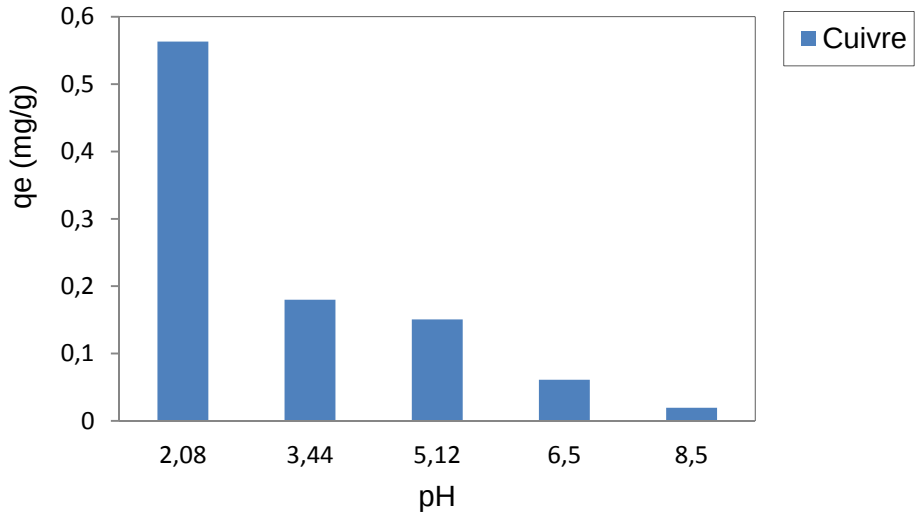


Figure IV.14: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre par charbon actif
(v=250 tr/min, c_0= 5 mg/l,r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C)

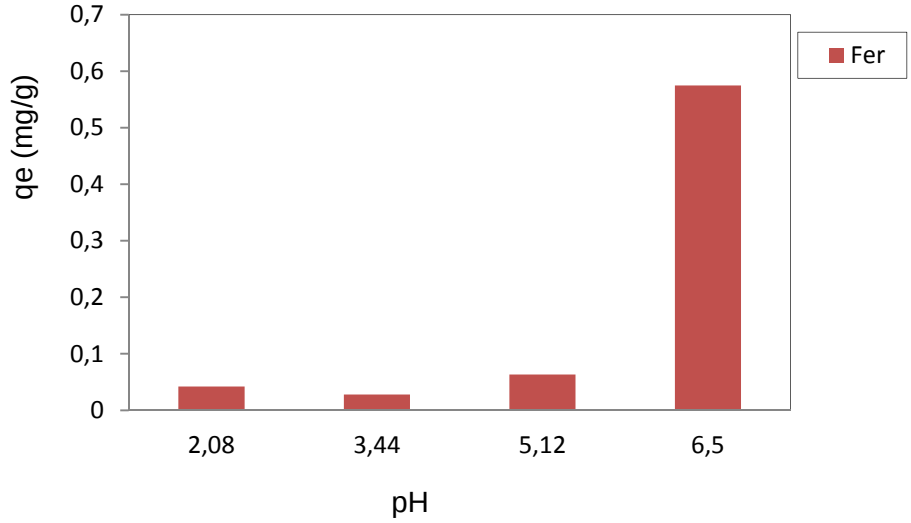


Figure IV.15: Effet du pH sur la l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2mg/l,r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C)

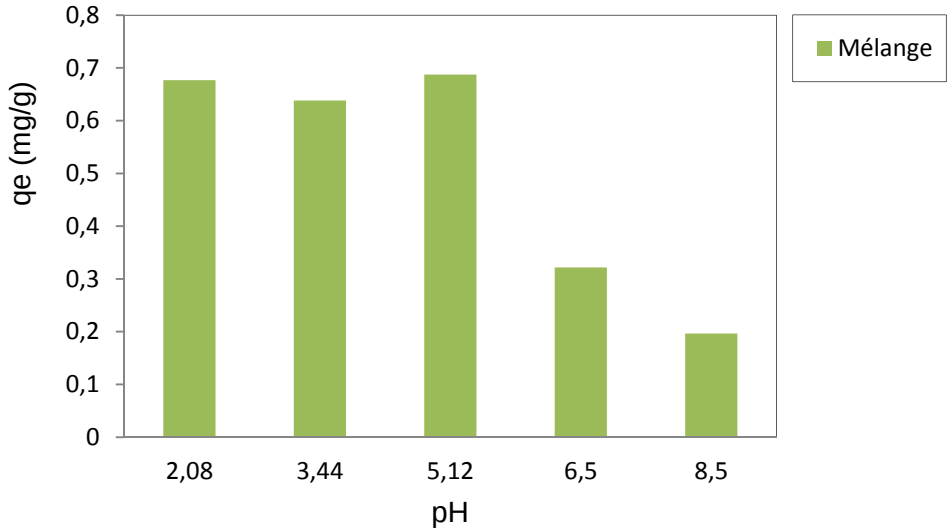


Figure IV.16: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2 mg/l,r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C)

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. Cette étude montre que le pH a un effet sur le comportement du charbon actif vis-à-vis des ions métalliques du Cu^{2+} et du Fe^{2+}.

L'adsorption du cuivre par le charbon actif en général semble intéressante ; elle est cependant influencé par le pH du milieu, on note que le taux d'adsorption est plus élevé lorsque le milieu est le plus acide (pH=2).Lorsque le pH a augmenté de 2 à 8.5, la capacité a diminué.

L'adsorption du fer est mieux réalisée au pH neutre (pH=6.5).

Pour le mélange, on note que le taux d'adsorption du cuivre est plus élevé lorsque le milieu est moins acide (pH=5 au lieu de 2).

En milieu acide, la charge négative domine la surface de l'adsorbant qui aura la tendance à capter les électrons du milieu. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges négatives de la surface de l'adsorbant et les charges positives du métal (cuivre).

A pH neutre, on constate que la capacité est supérieure par rapport au pH acide ou alcalin, donc on peut dire qu'il existe toujours une attraction entre les ions métalliques et l'adsorbant et il n'y a pas une compétition entre les ions OH^- et les cations.

Les résultats montrent que le pH acide ou neutre était favorable pour l'adsorption des cuivre à la présence du fer ce qui est tout à fait logique.

IV.5.4.2 Influence de la température

En plus du pH, la température peut aussi influencer l'adsorption des ions métalliques par le charbon actif. A cet effet, nous regroupons nos résultats dans les graphes des figures de IV.17 à IV.19.

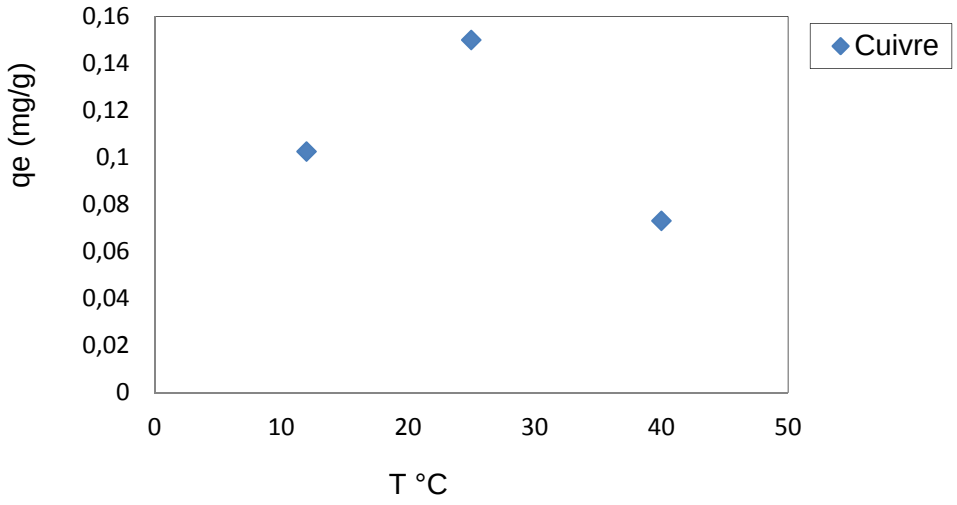


Figure IV.17: Effet de la température sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (v=250 tr/min, c_0 = 5 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, pH = 5,5)

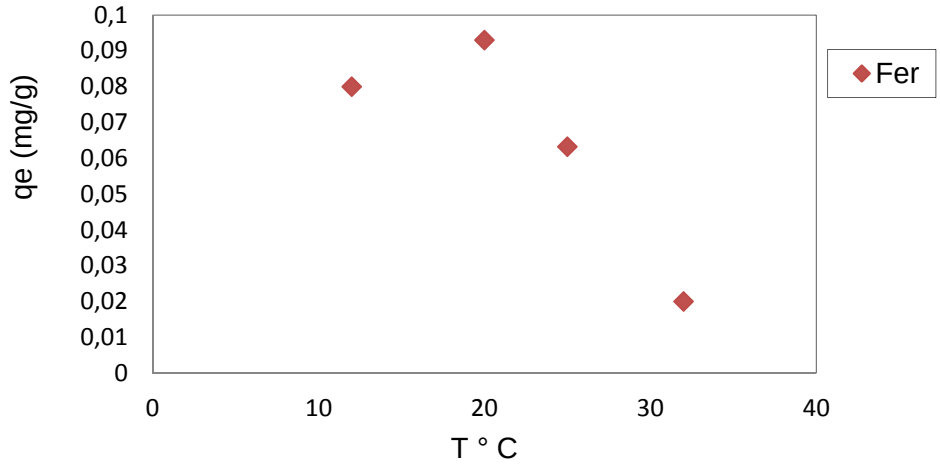


Figure IV.18: Effet de la température sur l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0 = 2 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, pH = 5,5)

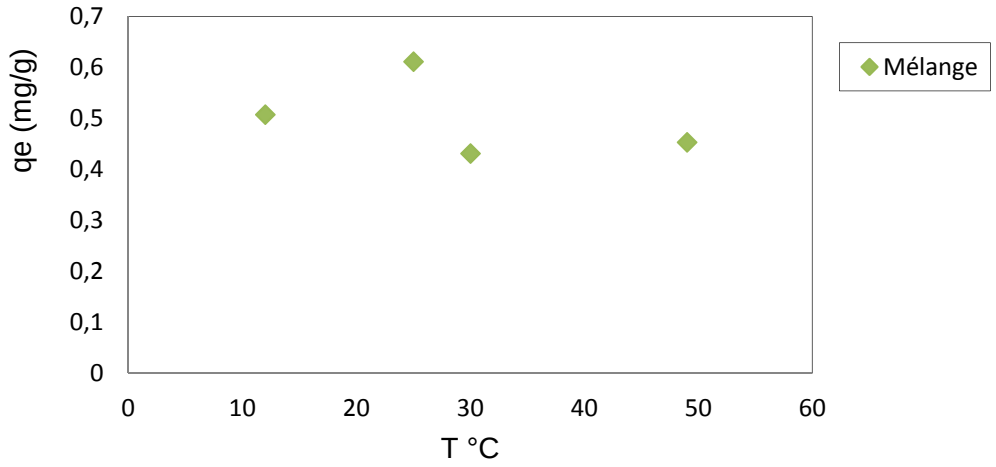


Figure IV.19 : Effet de la température sur l'adsorption du mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, pH = 5,5)

Les figures IV.17 à IV.19 représentent les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+}, Fe^{2+}).Cette dernière montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption.

Dans le cas du cuivre seule ou en mélange, nous constatons que l'augmentation de température entre 12 à 25 C° induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une

diminution de la capacité d'adsorption au-delà là de 25C°. L'élévation de température à partir de 25C° a pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu.

Lorsque la température augmente entre 12 à 25 C°, la capacité d'adsorption des adsorbants augmente, Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le paramètre de température affecte négativement ce processus d'adsorption et cela est prouvé théoriquement,

De plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

Donc, il est intéressant de noter que l'élévation de température joue un rôle négatif dans la cinétique de rétention de ces métaux.

Dans le cas du fer, nous observons que l'augmentation de température entre 12 à 40°C induit une diminution de la capacité d'adsorption.

On peut conclure, qu'il y'a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption des deux métaux 25°C pour le cuivre seule et en mélange et 20°C pour le fer.

IV.5.4.3 Effet du rapport solide/liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide sur la rétention du cuivre et du fer sur le charbon actif en grain on a varié sa quantité comme suit : 1, 2, 3, 4, 5,10 et g/l pour une concentration initiale 5 mg/l, 2 mg/l et 2 mg/l de ces trois cations respectivement et cela en gardant le volume de la solution constant.

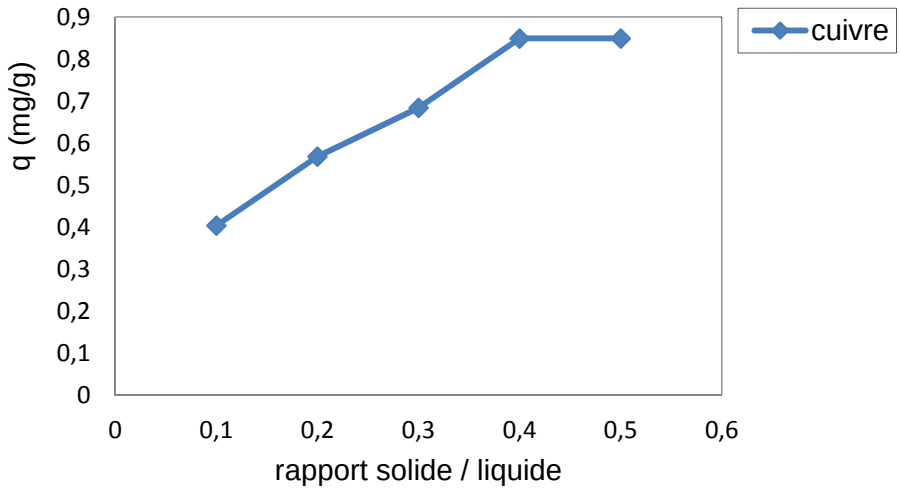


Figure IV.20: Effet du rapport solide / liquide sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 5 mg/l, T=25 °C, pH = 5,5)

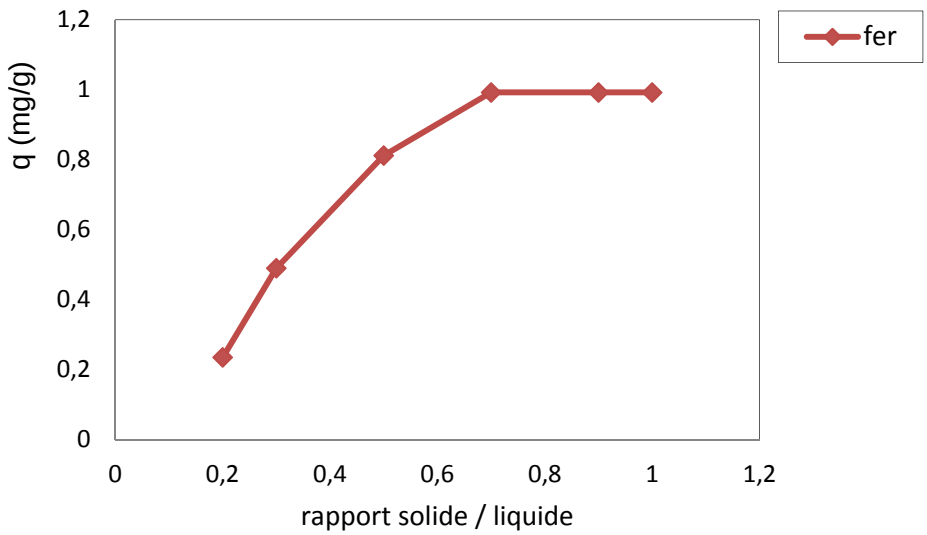


Figure IV.21 : Effet du rapport solide / liquide sur l'adsorption du fer par charbon actif (v= 250 tr/min, c_0= 2 mg/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

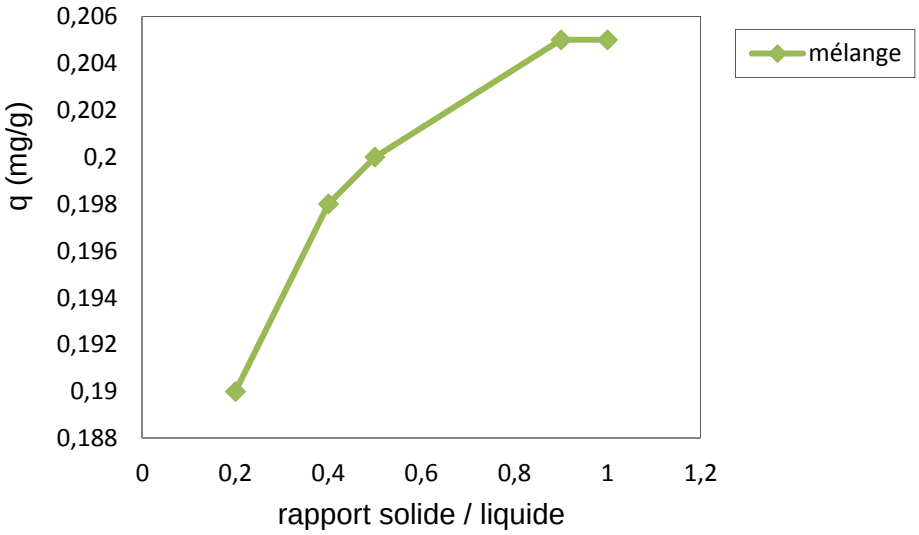


Figure IV.22 : Effet du rapport solide- liquide sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 5 mg/l, T=25 °C, pH = 5,5)

Les résultats représentés sur les figures IV.20, IV.21 et IV.22 montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport massique et donc de la quantité du charbon mise en solution ce qui semble être logique.

A des grandes valeurs de r (à partir de 0.4 pour le cuivre seule, 0.7 pour le cuivre en solution et 0.9 pour le fer) on constate qu'il va y avoir une saturation de l'adsorbant (charbon actif) ou la quantité du métal adsorbée cesse d'augmenter.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales effectuées concernant la purification de l'eau polluée par des polluants inorganiques. Des essais d'élimination du cuivre et fer ont été réalisés individuellement en mode batch puis en mélange pour obtenir les cinétiques d'adsorption et afin de déterminer les valeurs optimales des différents paramètres opératoires pour une meilleure purification de l'eau polluée.

Le travail consiste à étudier expérimentalement les effets du temps de contact, rapport solide-liquide, température de la manipulation, concentration initiale des cations et le pH de la solution. Finalement sont donnés les résultats concernant l'identification des isothermes d'adsorption.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques : le cuivre et le fer dans l'eau. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature poreuse du charbon actif utilisé comme support.

Les premiers essais, en batch, ont permis de mettre en évidence une adsorption assez rapide de ces métaux ou le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de cuivre et de fer était de 3 minutes ce qui était expliqué par le faite que l'adsorption dans ce cas est une adsorption physique assurée par la grande disponibilité des liaisons physiques de Van Der Waals et des pont d'hydrogène. On note que les cinétiques d'adsorption déterminées à différentes concentrations initiales montrent que plus la concentration initiales des adsorbats est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante.

La diminution de la quantité du cuivre déjà adsorbée à la fin de l'expérience est appelée généralement le phénomène de résorption est supposée due à l'irrégularité de la surface de ce matériau.

L'isotherme de Langmuir est favorable pour le cas du cuivre et non pas par le fer, Par contre, l'isotherme de Freundlich est favorable pour les deux métaux. L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination des deux métaux cuivre et fer dispersés par le charbon actif est meilleure aux pH=2 et pH=6 respectivement. Les résultats montrent que le pH acide ou neutre était favorable pour l'adsorption des cuivre à la présence du fer ce qui est tout à fait logique.

On peut conclure, qu'il y'a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption des deux métaux 25°C pour le cuivre seule et en mélange et 20°C pour le fer.

D'autre part les résultats obtenus montrent que le rapport solide/liquide a une influence sur la rétention du cuivre et du fer sur le charbon actif dont la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport massique et donc de la quantité du charbon mise en solution. A des grandes valeurs de r (à partir de 0.4 pour le cuivre seule, 0.7 pour le cuivre en solution et 0.9 pour le fer) on constate qu'il va y avoir une saturation de l'adsorbant (charbon actif) ou la quantité du métal adsorbée cesse d'augmenter.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permettent de conclure, en effet que les grains du charbon actif constituent un capteur efficace pour les éléments polluants étudiés en solution aqueuse et donc un élément intéressent dans le domaine de l'environnement pour la rétention des polluants industriels, même organiques. Ceci peut constitue une perspective de développement de ce travail. Ainsi ce travail peut être considéré comme une bonne part d'un support pour l'étude de la modélisation de l'adsorption par le charbon actif.

Références Bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] FRANÇOIS RAMADE, éléments d'écologie appliquée, 5éme édition international 1995

[2] ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA ,étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, mémoire de doctorat en sciences en génie des procédés, université de Constantine, 2008

[3] ILHA .U, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. Dyes and Pigments, 70 (2006) 76-83.

[4] COSANDEY.C, BIGOT.S, DACHARRY.M, GILLE.E, LAGANIER.R, SALVADOR.P, les eaux courantes édition BELIN 2003

[5] KOCH.E, Global Trend 93/94, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt, 305, 1993

[6] ECKENFELDER.WW, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982

[7] ENCYCLOPEDIE LAROUSSE, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.

[8] Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air, les risques croisés, Environnement, Risques Santé, Volume 1, Numéro 1, 42-9, Mars, Avril 2002.

[9] GERARD GROS CLAUDE, L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999

[10] TERNISIEN J. A. << les polluants et leurs effets>>, Press Univ, France.

[11] ROBERT THOMAZEAU- Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981

[12] Dégréement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978

[13] F.BERNE, J.CORDONNIER, Industrial water treatment, Edition Technip Paris 1995

[14] G. MIMANE, A. BENGHALEM, M. ZAOAOUI RABAH, " Etude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée ". Université de Sidi Bel- Abes, 2000.

[15] www. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. SENAT.org, Mai 2006.

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

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

[18] Recherches Google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement.

http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf.14 décembre 2007.

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

[20] C. TIFFREAU, sorption du mercure ii à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université louis pasteur, Strasbourg, juin 1996.

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

[22] M. DIETRICH, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.

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

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

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

[26] MONIQUE TRADAT-HENRY, chimie des eaux, édition paris, p. 77 à 79.

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

[28] inter- environnement - bxl, pollution par les métaux lourds , cahier de l'environnement n° 9 (1992).

[29] MONNET-TSCHUDI F, ZURICH MG, BOSCHAT C, CORBAZ A, HONEGGER P: involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neurodegenerative diseases, rev environ health. 2006 apr.-Jun; 21(2):105-17.

[30] CASAS, STELLIO, 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, 2005,314p.

[31] CRINE M, le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, Turbine de l'eau, n°. 561 (1993) 3-19.

[32] PICHARD, A. fiche de données toxicologiques et environnementales des substances Chimiques, cuivre et ses dérivés. Ineris, 11 avril 2003, [Page consultée le 06/05/2011]. 66p, le document est disponible sur internet :
< www.ineris.fr/substances/fr/substance/getdocument/2751 >.

[33] UNNAR, F. NODBERG. BRUCE, A. NODBERF F, W. FRIBERG L. handbook on the toxicology of metals, 3eme edition, Academic press, 25 juin 2007, 1024 p. ISBN: 978-0123694133

[34] NESTEL, P. DAVIDSSON, L. anémie carence en fer et anémie ferriprive. État unis D'Amérique, 2003.

[35] GHODBANE, L NOURI, O HAMDAOUI, M CHIHA, Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (ii) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, Journal of Hazardous materials, volume 152, page 148-158, issue 1, 21 march 2008.

[36] G.CHAPMAN, Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, in toxic materials in the aquatic environment. Orgon state university, wri, Corvalis, or, 1978.

[37] académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions, rapport n°42 août 1998.

[38] ROBERT N, JUSTE C, enjeux environnementaux et industriels, dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club crin, paris, (1999) p 15-37.

[39] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS, Trace elements in soils and plants, London (UK) crc (1992) press, 2nd Ed.

[40] D.J.MITCHELL, S.R.WILD ET K.C JONES, Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environnement (1992).

[41] L. FISHBEIN, Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I, arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).

[42] recherche Google, La pollution par les métaux lourds, http:/crdp.ac- amiens.fr/ environ/air/ air- maj. 3- p 3-1 htm, 5 mai 2006.

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

[44] technique de l'ingénieur, Trait2 génie des procédés, adsorption, aspect théorique j 2730-4.

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

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

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

[48] J.PIERRE SCHAREF, R. PERRIN, chimie industrielle, 2ème édition, université d'Annaba. 2003.

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

[50] ROBERT R. LAVWERYS –toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson paris2003

[51] JOHN EMSLEY, les éléments chimiques' 2éme édition polytech 1993

[52] HEBERT C.D., ELWELL M.R, TRAVLOS G.S, FITZ C, BUCHER J.R, sub chronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mic, Fund, Appl. toxical. 21, 461, 1993

[53] HOSOVSKI E, VIAKOVIC A, SUNDERIC D.J, kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes, abstracts 23 rd, international congress on occupational health-Montréal, 1990

[54] A. BOREN, "understanding biotechnology", prectice hall, 2003.

[55] M. MEINCK, "les eaux résiduaires industrielles", édition techniques &documentations, Masson & Cie, paris, 1982.

[56] CD, "ullmann's encyclopedia of industrial chemistry", 6th edition, Wiley vch, 2002.

[57] C.E. CHITOUR, chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2éme édition, Alger, (1981).

[58] Y. DAOUDI, "adsorption de la potion rouge écarlate h3b en milieu aqueux sur charbon actif", thèse d'ingéniorat, projet de fin d'études, institut de chimie, université des sciences et de la technologie houari Boumediene (usthb), juin 1988.

[59] E.L. SLEJKO, M.DEKKER, adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed m.dkker, New York 1985

[60] J.C. KRUITHOF ET AL, drinking waters production from surface water in the 1990s, water srt,aqua, vol 43, 2 47-57, 1994.

[61] Y.RICHARD, les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, conférence université de limoges, 1980.

[62] F.EDELINE, l'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie des réacteurs. Deuxièmes éditions entièrement revu et complétée, 1997

[63] E.KOLLER, aide- mémoire, génie chimique, 2eme édition, édition dunod. avril 2001.

[64] A.LENNTECH, adsorption sur charbon actif, purification et traitement de l'eau, France, 1993

[65] G. VILLARS, terminologie chimique, paris, 1969

[66] L. MING SUN, F. MEUNIER, adsorption, aspect théorique, édition technique de l'ingénieur, j 2730, 2003

[67] F.Z. BATANA, étude de la mobilité du cadmium à travers un sol, mémoire de magister, école nationale polytechnique, Alger, 2011.

[68] L. MELJAC, 2004, étude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, thèse de doctorat, université de jean Monnet, st-Etienne.

[69] N. YAHIAOUI, étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, 2012

[70] S. MARSTEAU, adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, édition 4263, département ingénierie des procédés, institut national de recherche et de sécurité (inrs) 2005

[71] M. HEMATI, Adsorption industrielle, Inp, ensiacet. a7

[72] C.LANGURIE, « notes de cours d'adsorption »

[73] W.ECHENFELDER, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Tec & doc édition 1982.

[74] I. SAUCEDO, E. GUIBAL, J. ROUSSY, P. LE CLOIREC, "traitement des eaux uranifères par biosorption sur chitosanes modifiés," récents progrès en génie des procédés, Ed. Lavoisier, 7, 25, 61-68, 1993

[75] MEMONTO, Techniques de l'eau. Tome i, dégréement, édition du cinquantenaire, 9eme Ed, France, 1986.

[76] R. THOMAZEAU Station d'épuration eaux potable-eaux usées Précis théorique et technologique « technique et documentation 1981 ».

[77] A. HANNACHI , D. HABAILI, C. CHTARA, A. RATEL, purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with tbp and mibk mixtures, separation and purification technology volume 55, issue 2, 15 June 2007, pps 212-216

[78] Method niosh 7600 chromium hexavalent, "manual of analytical methods",
4th Edition, national institute for occupational safety and health (liosh), 1994.

[79] G. CHITOUR, physico-chimie des surfaces. L'adsorption gaz-solide. Édition office des Publications universitaires 2eme édition, tome 2, 2002

[80] C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, fixation sur des argiles bentonitiques d'ions Métalliques dans les eaux résiduaires, revue. Int, SCI de l'eau, vol 3, p 33-40, 1987.

[81] F. THOMAS, propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines, rapport intermédiaire, octobre 1984.

[82] J. OMLIN, L. CHESAUX, évaluation de charbons actifs en poudre (cap) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2010

[83] N. YAHIAOUI, étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, 2012

[84] S. MARSTEAU, institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Département ingénieur des procédés, Adsorption

[85] A. ELABED, réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, thèse doctorat, université Mohammed v, Maroc, 2007,

[86] M .A. SLASLI, modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002

[87] B.YAVORSKI, A. DETLAF, aide mémoire de physique, 5éme édition, MIR, Moscou, (1986).

[88] F.ROUSSAC, A.ROUSSAC, Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes, Édition Masson.

[89] ALLIGNER, Chimie organique.

[90] J. HENKEL, Essentials of drug product quality. 1978, The Mosby Company, (ISBN 0801600316).

[91] Bernard Malin Grey, technique de l‘ingénieur, spectroscopie d‘absorption dans l‘ultraviolet et le visible.

[92] J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M. Thomas. Analyse chimique quantitative de Vogel, 6éme édition, Paris, Janvier 2006, ISBN 2-8041-4799-1.

[93] F. Brénon, Audat, Chimie Inorganique Et Générale, 2eme Edition, Dunod, 2000

[94] E. Kreyszig, "Advanced engineering mathematics", John Wiley & Sons, New York (USA), 1988.

[95] C. BOUCHELTA, Etude de l’adsorption des métaux Hg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{2+} sur charbon actif en grain, modélisation. Thèse de magister, université d’Annaba, 2003.

[96] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas, "Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm

Ash ", Dues and pigments, Vol. 74, n°.2, Paris, pp. 446-453, 2007.

Annexe

Annexe 1

IV.1 Méthodes d'analyse (UV-VISIBLE)

Pour les cations métalliques nous avons utilisé le spectre d'absorption UV-visible de double faisceau de marque (Perkin-Elmer 550). Le dosage par UV-Visible a été effectué dans le but de déterminer les concentrations du cuivre et fer (par utilisation d'une courbe d'étalonnage).

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer- Lambert **[88-89]**.

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative **[88]**.

IV.1.1 Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1}soit 160 à 665 $kJ.mol^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules **[90]**.

IV.1.2 Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm **[90]**.

1. Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
2. proche-UV : 400 nm - 200 nm
3. UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

IV.1.3 Loi de Beer-Lambert

Lorsqu‘un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d‘intensitéI_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d‘énergie de sorte que l‘intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s‘exprime sous la forme :

$$A = \log (I_0 / I) = k\, c\, l \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

k : Coefficient spécifique d‘absorption massique dépendant du composé et de la longueur d‘onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

c : Concentration massique du composé dosé (g/l)

l : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire **[88]**.

$$A = \varepsilon\, l\, C \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec

C = c /M : Concentration en quantité de matière ($mol.l^{-1}$)

l : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire (g/mol)

ε = M k : Coefficient spécifique d‘absorbance molaire ($cm^{-1}.l.mol^{-1}$)

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux **[88-91]**.

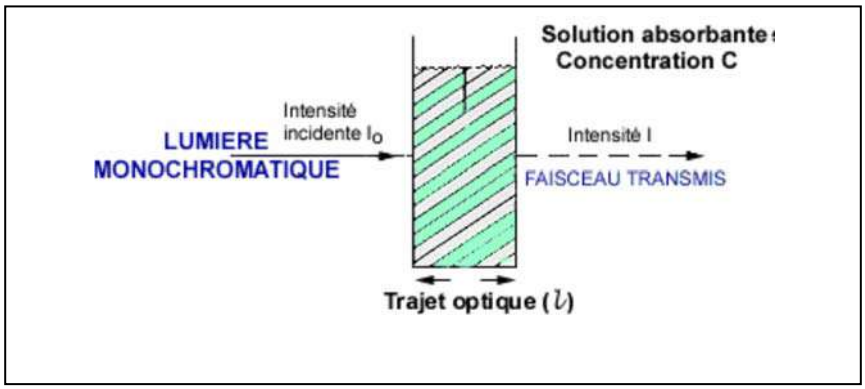


Figure IV.1 : Principe de la loi d'absorptiomètre

IV.1.4 Validité de la loi de Beer-Lambert

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifiques d'absorbance peuvent être notées. Ceci peut être expliqué par le fait que la loi de Beer-Lambert n'est valable que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique, d'où la détermination d'un coefficient spécifique d'absorbance apparent lié au mode opératoire retenu. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante **[92]**.

IV.1.5 Applications de la méthode

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués :

- Les solutions d'ions de métaux de transition peuvent être colorés (c'est-à-dire absorbent la lumière visible) car les électrons des atomes métalliques peuvent être excités d'un état électronique à un autre. - Les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent aussi dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique - Les complexes à transfert de charge donnent aussi des solutions colorées, mais ces couleurs sont parfois trop intenses pour être utilisées pour des mesures quantitatives.
La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour

déterminer cette concentration. Il est nécessaire de connaître la variabilité de l'absorbance avec cette concentration **[93]**.

IV.1.6 Méthode de travail

A. Elaboration des spectres

En général, les spectres d'absorption UV-Visible sont élaborés pour des solutions très diluées (de l'ordre de 10mg/l). Pour déterminer la concentration d'un composé dans une solution, il est nécessaire d'avoir une courbe d'étalonnage de ce composé.

B. Solvants utilisés

Les solvants utilisés lors d'une étude dans l'UV sont ceux dont l'absorbance est petite possible. On peut ainsi utiliser l'eau (191nm), l'éthanol (204 nm) et le n-hexane (201 nm). De plus, le solvant utilisé doit dissoudre parfaitement le composé à analyser (s'il est solide) ou être miscible avec le composé s'il est liquide.
Pour le visible, on doit utiliser des solvants incolores qui ne présentent aucune interférence avec les substances à analyser.

C. Technique de mesures

- Pour les appareils à double faisceau ou mono faisceau, on utilise deux cuves identiques (même nature et même épaisseur) pour l'échantillon et pour la référence.
- Avant toute mesure, la cuve doit être rincée, nettoyée et séchée (il ne faut surtout pas les rayer).
- Lors du remplissage des cuves, il faut éviter à ce qu'il y'ait des bulles d'air à l'intérieur
- Pour des mesures dans le visible, utiliser des cuves en verre et utiliser des cuves en quartz pour les mesures dans l'UV.
- Une fois remplie, la cuve est placée sur son support se trouvant à l'intérieur de l'appareil

IV.1.7 Application: détermination des concentrations

La détermination de la concentration d'une solution a lieu généralement en trois étape:
1ère Étape: elle consiste en la détermination de la longueur d'onde (λ_{max}) correspondant au maximum d'absorption et ce d'après le spectre électronique de la substance .pour ce faire, on doit suivre le protocole expérimental suivant :

1. Régler le domaine de longueur d'onde de travail.
2. Etablir une ligne de base en utilisant le solvant (eau distillée) tout seul et en faisant le balayage dans le domaine qui nous intéresse. Cette correction de la ligne de base a pour but d'éliminer l'effet d'absorption du solvant. ce procédé est analogue à la tare lors des pesées.
3. Ensuite, remplir la cuve avec une solution n°1, la mettre dans le spectrophotomètre et établir son spectre d'absorption dans le domaine qui nous intéresse.
4. Déterminer max pour une absorption maximale.

2ème Étape: elle consiste en l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Pour ce faire, on doit procéder comme suit :

1. Régler l'appareil sur la valeur de λ_{max} trouvée lors de la $1^{ère}$ étape
2. Déterminer l'absorbance (ABS) des solutions dont les concentrations (en mg/l).
3. Tracer la courbe d'étalonnage ABS= f (Concentration).

3ème Étape: cette étape consiste en la détermination de la concentration inconnue d'une solution. Pour ce faire, déterminer l'absorbance de la solution aqueuse (solution inconnue INC), la reporter sur la courbe d'étalonnage tracée précédemment et déterminer ainsi la concentration de cette solution.

Annexe 2

Tableau IV.1: Les valeurs d'étalonnages du cuivre

C (mg/l)	1	2	4	5	7	9
A	0.0093	0.0175	0.0330	0.0413	0.0556	0.0681

Tableau IV.2: Les valeurs d'étalonnages du fer

C (mg/l)	1	2	4	5	7	9
A	0.0589	0.1243	0.2301	0.2613	0.4633	0.5735

Tableau IV.3: Cinétique d'adsorption du cuivre par le charbon actif pour différentes concentrations (v= 250 tr/min, r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

C_0(mg/l)	**Temps (min)**	**1**	**3**	**5**	**7**	**9**	**11**
50	**q (mg/g)**	19.601	19.770	19.825	19.825	19.825	19.759
100		59.519	59.606	59.639	59.781	59.885	59.885
250		98.417	98.799	99.127	99.181	99.481	99.481
500		198.799	198.87	198.968	199.006	199.028	199.028

Tableau IV.4: Cinétique d'adsorption du fer par le charbon actif pour différentes concentrations (v= 250 tr/min, r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

C_0 (mg/l)	**Temps (min)**	**1**	**3**	**5**	**7**	**9**	**11**	**13**
50	**q (mg/g)**	19.848	19.879	19.904	19.904	19.904	19.924	19.876
100		39.816	39.958	39.958	39.948	39.945	39.944	39.941
250		99.933	99.946	99.952	99.952	99.952	99.943	99.902
500		199.893	199.936	199.936	199.936	199.936	199.930	199.919

Tableau IV.5: Isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif

C_e (mg/l)	49.563	149.713	248.703	497.571
q_e (mg/g)	0.1748	0.1148	0.5188	0.9716

Tableau IV.6: Isotherme d'adsorption du fer par le charbon actif

C_e (mg/l)	49.762	99.895	249.88	499.842
q_e (mg/g)	0.0952	0.042	0.048	0.0632

Tableau IV.7: Application de l'équation de LANGMUIR à l'adsorption du cuivre

$1/C_e$	0.020	0.006	0.004	0.002
$1/q_e$	5.720	8.710	1.927	1.029

Tableau IV.8: Application de la loi de FREUNDLICH à l'adsorption du cuivre

ln C_e	3.903	5.008	5.516	6.209
ln q_e	-1.744	-2.164	-0.656	-0.028

Tableau IV.9: Application de l'équation de LANGMUIR à l'adsorption du fer

$1/C_e$	0.020	0.010	0.004	0.002
$1/q_e$	10.504	23.809	20.833	15.822

Tableau IV.10: Application de la loi de FREUNDLICH à l'adsorption du fer

ln C_e	3.907	4.604	5.520	6.214
ln q_e	-2.351	-3.170	-3.036	-2.761

Tableau IV.11: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre par charbon actif

(v=250 tr/min, c_0= 5 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, T= 25°C)

pH	2.08	3.44	5.12	6.5	8.5
$q_e = (c_0 - c_e).v/m$	0.5632	0.1800	0.1506	0.0611	0.0196

Tableau IV.12: Effet du pH sur la l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, T= 25 °C)

pH	2.08	3.44	5.12	6.5
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_e).v/m}$	0.042	0.028	0.0632	0.5748

Tableau IV.13: Effet du pH sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v=250 tr/min, c_0= 2 mg/l, r_{sl} = 5 g/l, T = 25°C)

pH	2.08	3.44	5.12	6.5	8.5
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_e).v/m}$	0.6768	0.6384	0.6875	0.3219	0.1964

Tableau IV.14 : Effet de la température sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (v= 250 tr/min, c_0= 5 mg/l, r_{sl} = 5 g/l, pH = 5,5)

T °C	12	25	40
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_e).v/m}$	0.1026	0.150	0.0731

Tableau IV.15: Effet de la température sur l'adsorption du fer par charbon actif (v=250 tr/min, c_0 = 2 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, pH = 5,5)

T °C	12	20	25	32
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_e).v/m}$	0.080	0.093	0.0632	0.02

Tableau IV.16: Effet de la température sur l'adsorption du cuivre dans le mélange par charbon actif (v= 250 tr/min,c_0= 2 mg/l, r_{sl}= 5 g/l, pH = 5,5)

T °C	12	25	30	40
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_e).v/m}$	0.5074	0.6111	0.4310	0.4529

Tableau IV.17: Effet du rapport solide / liquide sur l'adsorption du cuivre par charbon actif (v= 250 tr/min,c_0= 5 mg/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

m	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\mathbf{q=(c_0 - c_f).v/m}$	0.404	0.568	0.684	0.849	0.849

Tableau IV.18: Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du fer par charbon actif (v= 250 tr/min, c_0= 2 mg/l, T= 25 °C, pH = 5,5)

m	0.2	0.3	0.5	0.7	0.9	1
$\mathbf{q = (c_0 - c_f).v/m}$	0.235	0.49	0.812	0.992	0.992	0.992

Tableau IV.19: Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de cuivre dans le mélange par charbon (v=250 tr/min,c_0= 5mg/l, T=25°C, pH = 5,5)

m	0.2	0.4	0.5	0.9	1
$\mathbf{q_e = (c_0 - c_f).v/m}$	0.19	0.198	0.2	0.205	0.205