



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

M^{lle} MELIANI IMENE et M^{lle} BOUAYED Meryem

Sur le thème

Etude expérimentale du potentiel d'élimination de polluants métalliques en milieu aqueux sur les pins cyprès

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr OUKEBDANE Khalil
Mme REKKABAMARA Afaf
Mr ABDERAHIM Omar
Mme DIDI Amel

MCA
MCA
Professeur
MCA

Université de Tlemcen
C.U de Maghnia
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrante
Examineur
Examinatrice

Dédicaces

*Nous dédions ce modeste travail, comme preuve de respect, de
gratitude et de reconnaissance :*

*À nos chers parents, qui n'ont jamais cessé de nous encourager et nous
conseiller, Ils nous ont beaucoup aidé tout au long de notre chemin, grâce
à leur amour, leur compréhension et leur patience sans jamais nous quitter
des yeux ni baisser les bras et leur soutien moral et matériel, on ne saurait
jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux. Puisse Dieu leur
accorder santé, bonheur et longue vie.*

*À nos frères et sœurs, à qui nous souhaitons une bonne chance dans
leurs vies.*

*À nos amis et collègues, pour leur compagnie et bons moments passés
ensemble et précisément notre chère copine ZINEB.*

À tous ceux qui nous ont apporté l'aide de près ou de loin.

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce travail Nous remercions en premier lieu DIEU le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté afin de parvenir à la fin de notre parcours universitaire.

L'encadrement scientifique de cet humble travail a été réalisé au laboratoire de chimie sous la direction de Mme REKKAB AMARA Afaf, Maître de conférences A au centre universitaire de Maghnia. Nous tenons vivement à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour sa disponibilité, sa patience et ses intérêts portés pour notre thème de recherche.

Nous tenons particulièrement à remercier notre responsable de spécialité Mr OUKEBDANE Khalil Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, en acceptant d'être le président de ce jury.

Nous tenons aussi à remercier Mr Omar ABDERRAHIM, professeur à l'Université de Tlemcen, ainsi que Mme DIDI Amel Maître de conférences A à l'université de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Mr Oussama LARABI Docteur en chimie pour son aide, ses conseils et sa disponibilité au laboratoire durant tout le long de ce travail.

Enfin, ma profonde gratitude va l'égard de toutes les personnes qui ont aimablement contribué à la réalisation de ce travail par leur aide et encouragement.

Liste des abréviations et symboles

(%) : Pourcentage

°C : degrés Celsius

A : Absorbance

Å : Angström

BET : Modèle de Brunauer, Emmett et Teller

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L)

Cal : Calorie ;

Cd : Cadmium

C_e : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

d : Diamètre des particules de l'adsorbant

Hg : Mercure

J : Joule

k₁ : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹)

k₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

k_d : Coefficient de distribution du soluté

K_F : Constante de la relation de Freundlich

K_L : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbât-adsorbant selon Langmuir ;

M : Gramme/mol

m : Masse

mg : Milligramme

ml : Millilitre

Mn : Manganèse

n : Coefficient de l'équation de Freundlich

nm : Nanomètre

Pb : Plomb

pH : Potentiel d'hydrogène

ppm : Partie par million

Q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

Q_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t ;

R : Constante des gaz parfaits (J/mol. °K)

R : Rendement d'élimination de Pb²⁺ ou Cd²⁺

r² : coefficient de corrélation

T : Température

trs /min : Nombre de tours par minute

UV : Ultra-violet

V: Volt

W: watt

Zn : Zinc

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard ou énergie libre de Gibbs (kJ/mol) ;

ΔH° : variation d'enthalpie standard (kJ/mol)

ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol.K)

μL : Microlitre

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	Les principaux métaux lourds.....	04
Figure I.2 :	Schéma d'adsorption.....	11
Figure II.1 :	Pins de cyprès.....	20
Figure II. 2 :	Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible.....	22
Figure II.3 :	Appareil de spectrophotomètre UV-Visible.....	23
Figure II.4 :	Tamis vibreur électrique utilisé pour l'analyse granulométrique.....	28
Figure III.1 :	Droite d'étalonnage du Pb(II).....	31
Figure III.2 :	Droite d'étalonnage du Cd(II).....	32
Figure III. 3 :	Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	33
Figure III.4 :	Effet du pH sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	35
Figure III.5 :	Effet de la granulométrie du biosorbant sur le rendement d'extraction du Pb^{+2} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	36
Figure III.6 :	Effet de concentration sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	38
Figure III.7:	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	39
Figure III.8 :	Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et de Cd^{2+} en solution aqueuse.....	40
Figure III.9 :	Effet du temps de la température sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse.....	41
Figure III.10 :	Isotherme de Langmuir de l'extraction du Pb(II).....	43
Figure III.11 :	Isotherme de Langmuir de l'extraction du Cd(II).....	44
Figure III.12 :	Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb^{2+}	45
Figure III.13 :	Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Cd (II).....	46
Figure III.14 :	Pseudo-premier ordre de l'extraction de Pb (II).....	48
Figure III.15 :	Pseudo-premier ordre de l'extraction de Cd (II).....	48
Figure III.16 :	Pseudo-second ordre de l'extraction du plomb (II).....	50
Figure III.17 :	Pseudo-second ordre de l'extraction du Cd (II).....	50

Figure III.18 :	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température. Système «plomb-pins cyprès».....	52
Figure III.19 :	Représentation de ΔG° en fonction de la température Système «Plomb-pins cyprès».....	53
Figure III.20 :	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température. Système «cadmium-pins cyprès».....	54
Figure III.21 :	Représentation de ΔG° en fonction de la température. Système «Cadmium-pins cyprès».....	54
Figure III. 22 :	Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du Pb (II) par les pins de cyprès	58
Figure III.23 :	Graphiques des rendements moyens d'adsorption du Pb (II) par les pins de cyprès	59
Figure III. 24 :	Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du Cd (II) par les pins de cyprès	60
Figure III.25 :	Graphiques des rendements moyens d'adsorption du Cd (II) par les pins de cyprès	60
Figure III.26 :	Contribution des différents paramètres sur l'adsorption du plomb sur les pins de cyprès	61
Figure III.27 :	Contribution des différents paramètres sur l'adsorption du cadmium sur les pins de cyprès	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Tableau Périodique des éléments.....	4
Tableau I.2 :	Propriétés physicochimiques du Cadmium.....	5
Tableau I.3 :	Propriétés physicochimiques du plomb.....	7
Tableau I-4 :	Les isothermes d'adsorption.....	15
Tableau II. 1 :	Les principaux réactifs.....	23
Tableau II.2 :	Granulométrie du biosorbant.....	27
Tableau II.3 :	Paramètres examinés et leurs niveaux pour le Plomb (II).....	28
Tableau II.4 :	Paramètres examinés et leurs niveaux pour le Cadmium (II).....	29
Tableau III.1 :	Abs = f [Pb (II)].....	31
Tableau III.2:	Abs= f [Cd (II)].....	32

Tableau III.3 :	Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions Pb^{2+} contenus dans des solutions aqueuses.....	46
Tableau III.4 :	Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions Cd^{2+} contenus dans des solutions aqueuses.....	47
Tableau III.5:	Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et Blanchard, cas du plomb adsorbé par les pins cyprès.....	51
Tableau III.6:	Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et Blanchard, cas du cadmium adsorbé par les pins cyprès.....	51
Tableau III.7 :	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système « Plomb– pin cyprès »	53
Tableau III.8 :	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système «cadmium– pin cyprès ».....	55
Tableau III.9 :	Résultats expérimentaux pour l'adsorption du plomb par les pins de cyprès	56
Tableau III.10	Résultats expérimentaux pour l'adsorption du cadmium sur les pins de cyprès.....	57
Tableau III.11	Tableau des réponses pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du plomb par les pins de cyprès.....	57
Tableau III.12	Tableau des réponses pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du cadmium par les pins de cyprès.....	58
Tableau III.13	Analyse de la variance (méthode de Taguchi) pour l'élimination du plomb par les PC.....	61
Tableau III.14:	Analyse de la Variance (méthode de Taguchi) pour l'élimination du cadmium par les PC.....	62

TABLE DES MATIERES

Dédicace	
Remerciements	
Table des matieres	
Liste des Figures.....	
Liste des Tableaux.....	
Liste des abréviations et symboles.....	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1	Introduction	3
I.2	Généralités sur les métaux lourds	3
I.3	La toxicité des métaux lourds	4
I.4	Les métaux étudiés	5
I.4.1	Le cadmium	5
I.4.1.1	Propriétés physicochimiques	5
I.4.1.2	Toxicité du cadmium	6
I.4.1.3	Techniques d'élimination du cadmium	7
I.4.2	Le plomb	7
I.4.2.1	Propriétés physicochimiques	7
I.4.2.2	Toxicité du plomb	8
I.4.2.3	Techniques physico-chimiques d'élimination du plomb	8
I.5	Les différents biosorbants.....	9
I.6	Définition de la biosorption	10
I.7	Extraction solide-liquide	10
I.7.1	Principe	10
I.7.2	Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	10
I.8	Le phénomène d'adsorption	11
I.9	Nature de l'adsorption.....	11
I.9.1	Adsorption chimique ou (chimisorption)	11
I.9.2	L'adsorption physique (ou physisorption)	12

I.10	Les isothermes d'adsorption	12
I.10.1	Modèles d'isothermes d'adsorption	12
I.10.1.1	Modèle de Langmuir	13
I.10.1.2	Modèle de Freundlich	14
I.11	La cinétique d'adsorption	15
I.11.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	15
I.11.2	Modèle de la cinétique du deuxième ordre	16
I.12	Conclusion	16
	Références bibliographiques.....	17

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1	Introduction	20
II.2	Mesure de sécurité	20
II.3	Hygiène et sécurité	21
II.4	Appareils et verreries utilisés	21
II.5	Spectrométrie UV-Visible	21
II.5.1	Principe de la spectroscopie UV-visible	21
II.6	Produits utilisés	23
II.7	Protocoles opératoires	24
II.7.1	Préparation des solutions	24
II.8	Procédure d'extraction	24
II.8.1	Dosage de Pb (II) en phase aqueuse	25
II.8.1.1	Préparation de la solution référence	25
II.8.1.2	Préparation de la solution de Pb (II) après extraction	25
II.8.2	Dosage de Cd (II) en phase aqueuse	25
II.8.2.1	Préparation de la solution référence	25
II.8.2.2	Préparation de la solution de Cd (II) après extraction	25
II.9	Etude paramétrique.....	25
II.9.1	Etude cinétique de l'adsorption des ions Pb (II) et Cd (II)	25
II.9.2	Effet de la concentration initiale de plomb (II) et de cadmium (II)	25

II.9.3	Effet de la vitesse d'agitation	26
II.9.4	Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse	26
II.9.5	Effet de la température	26
II.9.6	Effet du pH de la phase aqueuse	27
II.9.7	Effet de la granulométrie	27
II.10	Méthode statistique d'optimisation du processus d'adsorption des métaux	28
II. 11	Conclusion	29
	Références bibliographiques.....	30

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction	31
III.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage	31
III.3	Etude paramétrique de la rétention des métaux lourds	33
III.3.1	effet du temps de contact	33
III.3.2	Effet du pH de la phase aqueuse	34
III.3.3	L'effet de la granulométrie du biosorbant	36
III.3.4	Effet de concentration initiale des métaux.....	37
III.3.5	Effet de la vitesse d'agitation	38
III.3.6	Effet de la force ionique	40
III.3.7	Effet de la température	41
III.4	Isotherme d'adsorption.....	42
III.4.1	Isotherme de Langmuir	42
III.4.2	Isotherme de Freundlich.....	44
III.5	Etude cinétique	47
III.5.1	Pseudo premier ordre.....	47
III.5.2	Pseudo second ordre	49
III.6	Etude thermodynamique d'adsorption du Pb (II) et Cd (II) sur les pins cypres	51
III.7	Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI	55
III.7.1	Introduction	55

III.7.2	Calculs des effets des paramètres	57
III.7.3	Analyse de la variance des résultats	61
III.8	Conclusion	63
	Références bibliographiques.....	64
Conclusion	générale	66

INTRODUCTION

La pollution quelle que soit sa nature ou ses sources, est en général un problème qui existait depuis des siècles et devient de plus en plus persistante, et actuellement, elle prend une quasi-totalité d'intérêts des chercheurs scientifiques vus ses effets dangereux et néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement (urbain et aquatique). Depuis longtemps, les diverses activités humaines et surtout industrielles, quand il s'agit de l'agriculture par exemple, et vu l'accroissement important de la population mondiale, la pollution par les métaux lourds (des sols, des océans...) [1] viennent de prendre un préluce place dans le classement des différents types de pollution. Toutefois ce type de pollution cause des problèmes environnementaux et sanitaires à cause de leurs toxicités élevées. [2]

Les silices mésoporeuses ont été découvertes au début des années 90, avec leurs diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm [3], leurs propriétés texturales et structurales assez intéressantes, les chercheurs ont été poussés pour les utiliser dans différents domaines tels que l'adsorption, la catalyse et la séparation...etc [4]. En se basant sur les résultats issus d'un travail de MASTER de l'étudiante M^{lle} Z.BOUCHERIF [5], dont un matériau mésoporeux mono-fonctionnalisé a été synthétisé, caractérisé et utilisé dans l'adsorption des ions métalliques Pb (II) et Cd (II). Nous avons pensé à étudier l'effet d'une autre fonction organique et qui a une certaine affinité vis-à-vis de ces des ions métalliques.

L'objectif de notre travail est de faire une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de l'extraction du plomb (II) et du cadmium (II) à partir d'une solution aqueuse par un biosorbant (les pins de cyprès).

Ce mémoire regroupe trois grands chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre : est consacré à un rappel bibliographique sur :

- ❖ La pollution par les métaux lourds et particulièrement le cadmium et le plomb.
- ❖ Les techniques de séparation et plus spécifiquement l'extraction liquide-solide.

Le deuxième chapitre : est dédié à la présentation et la description du matériel et les méthodes utilisées pour réaliser les différentes expériences nécessaires à l'aboutissement de ce travail de recherche ; la méthode spectrométrie UV-visible adoptée, dans ce travail, pour le dosage du Cd (II) et Pb (II) en phase aqueuse.

Dans le troisième chapitre : nous avons présenté les résultats obtenus accompagnés avec des commentaires, des interprétations et de discussion qui s'imposaient.

Références bibliographiques

- [1] J. Perriguet, T. Sterckeman, J.-L. Morel. (2008), Effect of rhizosphere and plant-related factors on the cadmium uptake by maize (Zeamays L.), *Environmental and Experimental Botany*, 63, 333-341.
- [2] J.J.M. Mbonigaba, I. Nzeyimana, C. Bucagu, M. Culot. (2009), Caractérisation physique, chimique et microbiologique de trois sols acides tropicaux du Rwanda sous jachères naturelles : contraintes à leur productivité, *Rwanda Journal*, 17, 34-63.
- [3] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. (1985), International Union of Pure and Applied Chemistry: reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl Chem*, 57, 603-619.
- [4] A. Corma. (1997), From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical reviews*, 97, 2373-2420.
- [5] Z. BOUCHERIF. (2017), Elimination des ions Cd (II) et Pb (II) par un matériau mésoporeux thiolé.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Les métaux lourds sont souvent présents dans les eaux usées industrielles et sont dangereux et posent de véritables problèmes pour l'écosystème aquatique et la santé humaine. Notons qu'ils ont également des effets nocifs et toxiques sur les organismes vivants [1].

Ces métaux lourds ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler le long des chaînes trophiques. Dans le traitement des eaux usées industrielles, les métaux lourds les plus rencontrés sont généralement le plomb, le cadmium, le mercure, le zinc et le cuivre [2].

La remédiation de ces métaux lourds se fait par plusieurs méthodes [3] bien décrites dans la littérature dont nous décrirons quelques-unes dans la partie qui se suit. Ce travail repose sur la méthode d'adsorption pour éliminer quelques ions métalliques, pour cela un bref rappel sur ce dernier sera présenté. Nous citons également les différents paramètres influençant ce phénomène.

I.2 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des substances hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils ont la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps. Par conséquent, les ions de métaux lourds présents dans diverses eaux usées industrielles doivent être complètement éliminés, ou leurs quantités réduites en dessous des seuils autorisés spécifiés par la norme.

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

- ❖ Tout métal ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm³.
- ❖ Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11) [4].
- ❖ Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.
- ❖ Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N) [5].
- ❖ 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), le zinc (Zn) [4].

❖ Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [6].

Ces métaux sont souvent sous forme de cations en solution.

Tableau I.1 : Tableau Périodique des éléments

Tableau Périodique des Éléments																																																					
1 1A H Hydrogène 1.00794 2 2A He Hélium 4.002602 3 Li Lithium 6.941 4 Be Béryllium 9.012182 11 Na Sodium 22.989769 12 Mg Magnésium 24.3050 19 K Potassium 39.0983 20 Ca Calcium 40.078 37 Rb Rubidium 85.4678 38 Sr Strontium 87.62 55 Cs Césium 132.90545 56 Ba Baryum 137.327 87 Fr Francium (223) 88 Ra Radium (226) Métaux alcalins Métaux alcalino-terreux Métaux de transition Lanthanides Actinides Métaux pauvres Non-métaux Gaz rares C Solide Br Liquide H Gaz Tc Artificiel 13 IIIA B Bore 10.811 14 IVA C Carbone 12.011 15 VA N Azote 14.00644 16 VIA O Oxygène 15.9994 17 VIIA F Fluor 18.9984032 18 VIIIA Ne Neon 20.1797 31 Ga Gallium 69.723 32 Ge Germanium 72.64 33 As Arsenic 74.92160 34 Se Sélénium 78.96 35 Br Brome 79.904 36 Kr Krypton 83.798 49 In Indium 114.818 50 Sn Étain 118.710 51 Sb Antimoine 121.760 52 Te Tellure 127.60 53 I Iode 126.90547 54 Xe Xénon 131.29 81 Tl Thallium 204.3833 82 Pb Plomb 207.2 83 Bi Bismuth 208.98039 84 Po Polonium 209 85 At Astatine 210 86 Rn Radon 222 113 Uub Ununbium (285) 114 Uuq Ununquadium (289) 115 Uup Ununpentium (288) 116 Uuh Ununhexium (292) 117 Uus Ununseptium (294) 118 Uuo Ununoctium (294) <tr><td colspan="18"> Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope. Design Copyright © 1997 Microsoft, adapted </td></tr> <tr><td colspan="18"> Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers. </td></tr>																		Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope. Design Copyright © 1997 Microsoft, adapted																		Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.																	
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope. Design Copyright © 1997 Microsoft, adapted																																																					
Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.																																																					

I.3 La toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des niveaux limites. Cependant, ces réglementations ne permettent pas d'identifier clairement la liste des métaux à surveiller, celle-ci variant selon le milieu considéré : règles d'émissions atmosphériques dans l'eau, de dispersion ou d'enfouissement des boues... un quart de la pollution par les métaux lourds est causé par les déchets ménagers (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc dans les pesticides, etc.).

Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs, dont la nature du sol et son acidité. Il n'est plus nécessaire de prouver la toxicité des métaux lourds. Par exemple, les niveaux de mercure sont connus depuis l'antiquité. Dans la plupart des cas, les effets toxiques

de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, du sang ou de la moelle osseuse. Ils sont souvent cancérigènes [7].

I.4 Les métaux étudiés

I.4.1 Le cadmium

I.4.1.1 Propriétés physicochimiques

C'est un élément relativement volatil.

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du Cadmium [8]

Information générales	Nom : (cadmium)-symbole(Cd)-Z=48
Série chimique	Métaux de transition
Période	5
Famille	II
Bloc	D
Couleur	Blanc argenté
Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	(Ar) 4p⁶ 5s² 4d¹⁰
Etat d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	765°C
Energie de Fusion	1,53 Kcal.mol⁻¹
Energie de vaporisation	23,82 Kcal.mol⁻¹
Volume molaire	13,1 cm³.mol⁻¹
Pression de vapeur	1 mmHg à 394°C
Energie d'ionisation	8,993 Ev
Conductivité électrique	0,134*10⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W.cm⁻¹.K⁻¹
Chaleur massique	0,23 J.g⁻¹K⁻¹

I.4.1.2 Toxicité du cadmium

Le cadmium est hautement toxique sous toutes ses formes (métaux, vapeurs, sels, composés organiques) et est un élément rare sans fonction connue chez l'homme ou l'animal. Eviter les contacts avec les aliments. Chez l'homme, il provoque de manière significative des problèmes rénaux et une augmentation de la pression artérielle [9]. Le cadmium a des effets toxiques non seulement sur les humains, mais aussi sur les plantes et les animaux [10]. Dans le milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut-être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques, [11] qui sont absorbés par les algues et les poissons. Dans l'air, le cadmium existe sous forme particulaire, principalement sous forme d'oxyde de cadmium [11], résultant des émissions de la métallurgie du zinc, du cuivre et du plomb [12].

Le cadmium et ses sels sont à la fois irritants et toxiques systématiques : intoxication mortelle (gastro-entérite hémorragique, anurie, dépression cardiorespiratoire et décès au jour : une exposition aigue de courte durée (moins d'une heure) à des fumées contenant de l'oxyde de cadmium (par exemple, soudage avec des électrodes d'argent) peut provoquer un syndrome similaire à la fièvre des fondeurs après quelques heures, avec des modifications des paramètres de la fonction pulmonaire.

Dents jaunes au cadmium : C'est un symptôme clinique très typique, qui doit attirer l'attention sur l'imprégnation au cadmium.

- ❖ Le cadmium s'accumule dans le cortex rénal, essentiellement au niveau des tubules proximaux.

- ❖ Troubles osseux : en cas d'intoxication forte, il apparaît une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs. Parmi les femmes ménopausées, non exposées professionnellement mais vivant le long d'un fleuve situé en aval d'une mine de cadmium et ayant un Cd urinaire s'élevant à 30 µg /g de créatinine.

- ❖ Action cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le cadmium et ses composés parmi le groupe 1 c'est-à-dire cancérogène certains pour l'homme, le cancer pulmonaire est le plus souvent observé, substance préoccupante pour la fertilité et le développement fœtal chez l'homme [13].

I.4.1.3 Techniques d'élimination du cadmium

Diverses réglementations précisent les teneurs maximales en cadmium dans les émissions industrielles, les boues d'épuration. Pour répondre à ces différents critères, plusieurs méthodes d'élimination du cadmium ont été développées ces dernières années. Ces techniques comprennent la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, la membrane et l'adsorption. L'adsorption du cadmium sur deux types de bentonites a été étudiée et les expériences ont montré que les deux types de bentonite.

Pouvaient éliminer le cadmium. Une autre étude d'adsorption sur un support à base d'apatite phosphate de calcium synthétique a montré que la cinétique d'immobilisation de ce métal indiquait que l'équilibre était atteint rapidement. La technologie de précipitation donne des résultats encourageants dans l'élimination d'autres métaux tels que le cadmium et le plomb.

I.4.2 Le plomb**I.4.2.1 Propriétés physicochimiques****Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques du plomb [14]**

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g/mol
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g/cm à 20°C
Température de fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132
Isotopes	4
Potentiel standard	-0.13 V ($\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$) ; -1.5V ($\text{Pb}^{+4} / \text{Pb}^{+2}$)
Configuration électronique	(Xe) 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p²
Energie de première ionisation	715,4 KJ /mol
Energie de deuxième ionisation	1450,0 KJ/mol
Energie de troisième ionisation	3080,7 KJ/mol
Energie de quatrième ionisation	4082 KJ/mol
Energie de cinquième ionisation	6608 KJ/mol

I.4.2.2 Toxicité du plomb

Le plomb rejeté dans l'atmosphère est une source majeure de pollution environnementale. Une fois déposé dans le sol et les plantes ; ainsi que dans les eaux de surface ; il entre dans la chaîne alimentaire [15].

Les particules de plomb peuvent parcourir des distances considérables dans l'atmosphère et sont parfois même déposées par les précipitations. Plomb d'air des eaux usées industrielles et utilisation Essence au plomb. En raison de l'utilisation du plomb dans l'essence, un cycle de plomb non naturel est créé. Le plomb brûle dans les moteurs de voitures, produisant des sels de plomb (chlorures, bromures). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par les gaz d'échappement des véhicules [16].

Les plus grosses particules retombent immédiatement au sol et contaminent le sol ou l'eau de surface, où des particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Lorsqu'il pleut, une partie de ce plomb tombe au sol. Ce cycle artificiel du plomb est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. Dans l'atmosphère, le plomb inorganique existe principalement sous forme particulaire. Les principales formes de plomb (inorganique) dans l'air sont les carbonates, les oxydes et les sulfates [16]. Le plomb est absorbé passivement par les racines et rapidement fixé dans les vacuoles des cellules racinaires. Ou retenue par la paroi cellulaire endothéliale. Son accumulation à partir du sol est très limitée [17]. La teneur en matière organique du sol et le pH du sol ont certains effets sur l'absorption du plomb par les plantes.

I.4.2.3 Techniques physico-chimiques d'élimination du plomb

Plusieurs techniques physico-chimiques d'élimination du plomb des eaux ont été employées :

- **Méthodes d'élimination par adsorption sur des substrats minéraux** : Parmi ces matériaux on peut citer la terre diatomée du Rif et l'argile d'Ouarzazate, les principaux facteurs influant sur l'efficacité du procédé sont la qualité de la matière en suspension et le pH du milieu. Cette technique montre que l'adsorption des métaux étudiés suit le modèle de Langmuir. L'utilisation d'une surface de nickel recouverte d'hydrogène permet la capture d'ions métalliques toxiques, tels que le plomb, le cadmium, le chrome... L'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur (nickel) est extrêmement réactif. Tous les ions métalliques

peuvent être réduits après réduction, et les métaux toxiques sont fortement adsorbés sur la surface du catalyseur.

- **Méthodes d'élimination par électrodialyse** : Le principe de cette technique repose sur la séparation à l'aide de membranes échangeuses d'ions permselectives avec l'application d'un courant électrique. Au niveau laboratoire cette technique a donné une meilleure efficacité d'élimination des ions Pb^{2+} .

- **Méthodes d'élimination par précipitation** : Cette méthode repose sur l'emploi de flocculant tel que des sels de fer ou d'aluminium ou par l'emploi de la chaux. La floculation suivie d'une décantation aboutit à un transfert du polluant à l'état solide, le rendement d'élimination de cette technique peut aller à 97%.

I.5 Les différents biosorbants

Les biosorbants sont des alternatives moins chères et plus efficaces pour éliminer les éléments métalliques, en particulier les métaux lourds, des solutions aqueuses sur la base de la littérature et de nos résultats de recherche, cet article présente une revue des biosorbants largement utilisés pour l'élimination des métaux lourds, en se concentrant sur leur structure cellulaire, les propriétés de biosorption, le prétraitement, la modification, la régénération/réutilisation, la modélisation de la biosorption, développement, évaluation, applications potentielles et avenir de nouveaux biosorbants. Le prétraitement et la modification des biosorbants pour améliorer leur capacité d'adsorption sont décrits et évalués.

La biotechnologie moléculaire est un outil puissant pour élucider les mécanismes au niveau moléculaire et construire des organismes modifiés avec une capacité de biosorption et une sélectivité plus élevées pour les ions métalliques cibles. Les applications potentielles de la biosorption et des biosorbants sont discutées. Bien que l'application de la biosorption soit confrontée à énormes défis, il existe deux tendances dans le développement des procédés de biosorption pour l'élimination des métaux la première tendance est l'utilisation des techniques hybrides pour éliminer les contaminants, notamment grâce à l'utilisation de cellules vivantes. Une autre tendance consiste à utiliser la technologie d'immobilisation pour développer des biosorbants commerciaux, améliorer le processus de biosorption, y compris la régénération, faire du biosorbant une résine échangeuse d'ions et développer vigoureusement le marché.

I.6 Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [18].

I.7 Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un constituant solide ou piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [19].

I.7.1 Principe

Le principe d'une extraction liquide solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon contenant le métal) vers la phase solide (adsorbant, échangeurs d'ions et/ou chélateurs) [19].

I.7.2 Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

La rétention d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par un ou une combinaison des mécanismes suivants :

- ❖ Adsorption.
- ❖ Partage.
- ❖ Echange d'ion.
- ❖ Complexation.
- ❖ Chelation.

I.8 Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est le phénomène de surface d'atomes, d'ions ou de molécules (adsorbat) d'une phase de solution gazeuse, liquide ou solide se fixant sur une surface solide (adsorbant). L'adsorption solide peut être définie comme un phénomène physique dans lequel les molécules se fixent à une surface solide par le biais de forces d'interaction faibles. Le phénomène inverse de séparation des molécules adsorbées sur une surface de la surface, notamment sous l'effet d'une augmentation de température ou d'une baisse de pression, est appelé désorption [20]. Pour augmenter cette information, il y a une différence entre adsorption et absorption montrée dans la **figure I.2**.

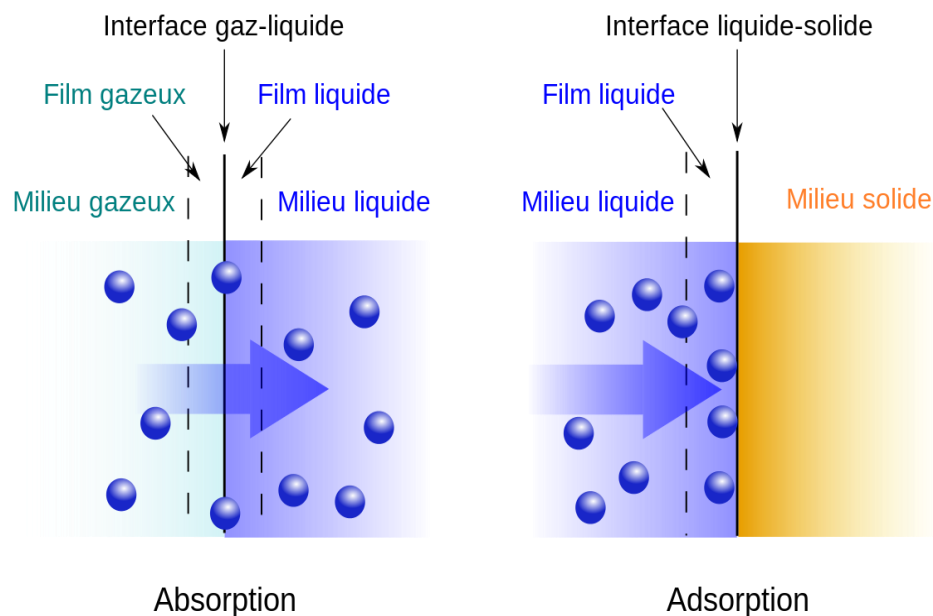


Figure I.2 : Schéma d'adsorption

I.9 Nature de l'adsorption

La nature des liaisons formées et l'énergie libérée dans le processus la rétention moléculaire sur surface solide permet de distinguer deux types Adsorption : Adsorption physique et adsorption chimique.

I.9.1 Adsorption chimique ou (chimisorption)

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et

l'adsorbant. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide. La chimisorption est généralement irréversible [4].

I.9.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique [4].

I.10 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [4].

I.10.1 Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [20-21]. Ces modèles sont 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.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans

la littérature. Q_m est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir l'un des plus utilisés, Q_m a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [22].

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (\text{EqI.1})$$

Avec :

- ❖ Q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).
- ❖ C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L).
- ❖ C_e : Concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L).
- ❖ V : Volume de la solution (L).
- ❖ m : Masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer).

I.10.1.1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [4] :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{EqI.2})$$

Avec :

- ❖ C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/L).
- ❖ Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/L).
- ❖ Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

❖ b : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{Q_e}{C_e} = \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \quad (\text{Eq I.3})$$

I.10.1.2 Modèle de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante [23-24-25] qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq I.4})$$

Avec :

- ❖ C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).
- ❖ Q_e : Quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- ❖ K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq I.5})$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant ($\ln Q_e$) en fonction de $\ln (C_e)$. L'ordonnée à l'origine représente ($\ln K_F$) et la pente ($1/n$) [26].

En conclusion, Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable.

Freundlich est fort proche de Langmuir aux concentrations et il est commode pour étudier les adsorbants naturels.

Tableau I-4 : Les isothermes d'adsorption

Isotherme	Ordonnée	Abscisse
Langmuir	C_e/Q_e	C_e
Freundlich	$\ln Q_e$	$\ln (C_e)$

I.11 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques [4].

I.11.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle de Lagergren, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [27].

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq I.6})$$

Avec :

- ❖ K_1 : La constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).
- ❖ Q_e , Q_t : Les capacités d'adsorption à l'équilibre, et en fonction du temps (mg d'adsorbat /g d'adsorbant).
- ❖ T : Le temps de contact (min).

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0$, $Q_t=0$) et ($t=t$; $Q=Q_t$) ; l'équation devient :

$$\text{Log} \left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e} \right) = -K_1 \cdot t \quad (\text{Eq I.7})$$

L'équation peut être sous forme linéaire :

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln } Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq I.8})$$

I.11.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [28]. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \text{ (Eq I.9)}$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \text{ (EqI.10)}$$

Avec

- ❖ K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de deuxième ordre (g/mg min).
- ❖ Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat /g d'adsorbant).
- ❖ Q_e : La constante d'
- ❖ Adsorption à l'équilibre (mg/g).

I.12 Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers polluants aux milieux aqueux. La modalisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la surface poreuse du solide.

Références bibliographiques

- [1] L. Youcef, S. Achour. (2006), Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, *Courrier du savoir*, 7, 59-65.
- [2] K. Gaid, Y. Treal. (2007), Le dessalement des eaux par osmose inverse : l'expérience de Véolia Water, *Desalination*, 203, 1-14.
- [3] N. Valentin (2000), Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable, Thèse de Doctorat, Compiègne.
- [4] NORDINE Narimane (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbès.
- [5] R. Gaboriaud. (1998), Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. Ed., Ellipses, Paris.
- [6] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, et C. Moreno-Castilla. (1998), Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions. *Langmuir* Vol. 14, 1880-1886.
- [7] Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON (1996), 2ème édition, (UNESCO/WHO/UNEP).
- [8] Michel E. Chevreul. (2012), Leçons de chimie appliquée à la teinture : 1re à 15e leçon, Volume 1.
- [9] Geoffrey S. Plumlee. (2006), The Toxicological Geochemistry of Earth Materials: An Overview of Processes and the Interdisciplinary Methods Used to Understand Them. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol. 64, 5-57.
- [10] Benito C, Tolón RM, Pazos MR, Núñez E, Castillo AI, Romero JBr. (2008), Cannabinoid CB2 receptors in human brain inflammation. *J Pharmacol.* Jan; 153, 277-85.
- [11] A. Pichard : (2004), Cadmium et ses dérivés ; INERIS.
- [12] V. M. Fthenakis. (2004), Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 8, 303–334.
- [13] R. Lauwerys. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles (2007), Edition, Masson.
- [14] Matías Miguel Salvarredy Aranguren (2008), Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers :

Approches géochimique, minéralogique et hydro-chimique, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier.

[15] R Garnier, J Langrand, N Carré. (2013), Effets du plomb sur la santé, lorsque la plombémie est inférieure à 100 µg/l, Centre Antipoison de Paris.

[16] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. Lead - The facts. (2001), IC Consultants Ltd.

[17] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. (2000), Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environ Toxicol Chem*, 19, 3, 600-607.

[18] R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M.(2007), He, P. Wu, Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 41-48.

[19] M elle MOUEDDEN Khadidja (2014), Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208, mémoire de Magister, UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEEN.

[20] G. Limousin, J.P. Gaudet, L.Charlet , S. Szenknet, V. (2007), Barthèse et M.Krimissa. Sorption isotherms: a reviews on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 294-275.

[21] G. Rorrer, F. Huang et M. A. Hussein. (1993), Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res*, 32, 2170- 2178.

[22] A. O`zer. (2007), Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 753–761.

[23] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.Shyam, L. (2000), Kenneth et M. Dorris. The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper. *J. of Hazardous Material*, 80, 33-42.

[24] W. J. Weber, P. M. Mc Ginley et L. E. Katz. (1991), Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, 499- 528.

[25] E.L. Slejko et M. Dekker. (1985), Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application. Edited M. Dekker, New York.

[26] M.L. Zhou, G. Martin, S. (1998), Taha et F. Santanna. Adsorption isotherm comparison and Modeling in liquid phase onto activated carbon. *Wat. Res*, 32, 1109-1118.

[27]. N. Gherbi (2008), étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat, Constantine-Algérie.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1 Introduction

Ce chapitre englobe les procédures et les techniques expérimentales adoptées pour la réalisation de cette étude.

Notre travail concerne l'étude de la biosorption des métaux lourds (Pb^{2+} ; Cd^{2+}) en solution aqueuse par un biosorbant (Les pins de cyprès) après son lavage, séchage et tamisage à une granulométrie $< 0,2$ mm.



Figure II.1 : Pins de cyprès

L'extraction liquide-solide est la technique utilisée ; lors de cette étude ; pour la rétention du métal. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de la biosorption et qui sont :

- * Effet cinétique ;
- * Effet du PH initiale de la phase aqueuse ;
- * Effet de la concentration initiale de Pb^{2+} / Cd^{2+} ;
- * Effet d'un ajout de sel en phase aqueuse,
- * Effet de la granulométrie de l'extractant ;
- * Effet de la température.

II.2 Mesure de sécurité

Par mesure de précaution durant les expériences au laboratoire, il n'y a lieu de prendre certaines mesures de sécurité :

Tenue :

- *Port obligatoire d'une blouse en coton.
- *La blouse doit être boutonnée, les cheveux attachés

*Utilisation de gants appropriés et de lunettes de protection si la manipulation le nécessite.

II.3 Hygiène et sécurité

- Interdiction de boire ou de manger ;
- Interdiction de fumer ou de téléphoner ;
- Interdiction de pipeter à la bouche des substances dangereuses ;
- Obligation de se laver les mains à la fin de chaque manipulation.

II.4 Appareils et verreries utilisés

- Balance analytique (Pioneer TM).
- Agitateur magnétique.
- pH mètre de marque (ADWA).
- Banc vibrant avec un contrôleur de vitesse de rotation de marque (Haie).
- Banc vibrant multiposte (Haier),
- Micropipettes, de volumes variables 50-100 et 1000 μL (Accumax)
- Spectrophotomètre UV-visible (Specord 210 plus).
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température (YELLOW LINE).
- Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers...) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées ...).
- Centrifugeuse (sigma).

II.5 Spectrométrie UV-Visible

II.5.1 Principe de la spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [1]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$A = \text{Log } I_0 = \epsilon.l.C \text{ (Eq II.1)}$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ϵ : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression log ainsi l'équation (II.1) devient comme suit :

$$A = \epsilon.l.C \text{ (Eq II.2)}$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé < Domaine de validité de la méthode >, déterminé par étalonnage.

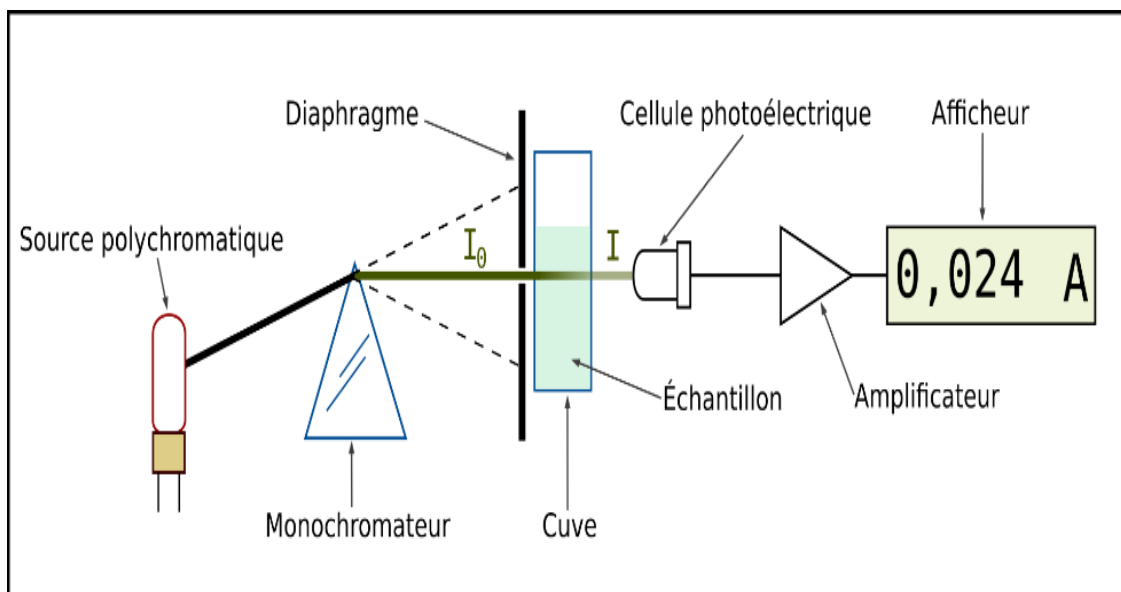


Figure II. 2 : Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible

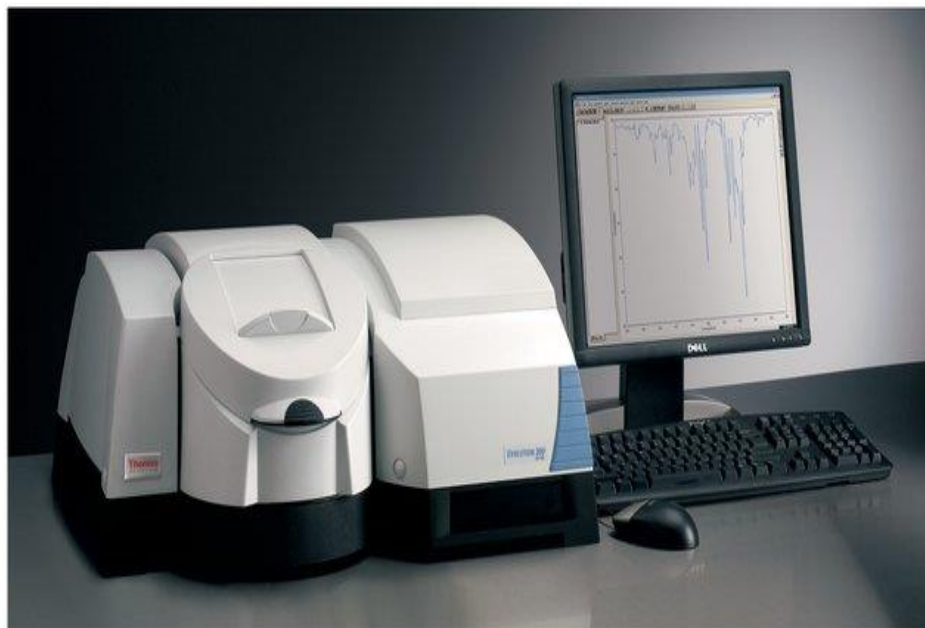


Figure II.3 : Appareil de spectrophotomètre UV-Visible

II.6 Produits utilisés

Les principaux réactifs utilisés lors de ces travaux sont résumés sur le **Tableau II. 1 :**

Tableau II. 1 : Les principaux réactifs

Réactifs	Formule brute	Masse molaire (g/mole)
Acide chlorhydrique	HCl	36,458
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997
Chlorure de sodium	NaCl	58,44
Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	331,2
Nitrate de cadmium	Cd(NO ₃) ₂	236,42
Nitrate de potassium	KNO ₃	101,1032
Ammonium	NH ₄ ⁺	18,04
4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR)	(C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂)	215,21
Ethanol	(C ₂ H ₅ OH)	46,07

II.7 Protocoles opératoires**II.7.1 Préparation des solutions****a- Préparation d'une solution de Pb(II) à 150 ppm**

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on a introduit 0,045 g de nitrate de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nous l'avons dissous dans un minimum d'eau distillée puis on a complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

b- Préparation d'une solution de Cd(II) à 150 ppm

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on a introduit 0,063 g de nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), nous l'avons dissous dans un minimum d'eau distillée puis on a complété, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

c- Préparation de la solution du 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) à 10^{-3} M ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) : (Masse molaire : 215,21 g/mole)

Une quantité de 0,04 g du 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) a été mise dans une fiole de 200 mL qui est ajusté jusqu'au trait de jauge avec l'éthanol.

d- Préparation de la solution du 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) à 10^{-5} ajusté à pH=5,5

À partir de la solution de PAR de concentration 10^{-3} M en appliquant la loi de dilution.

e- Préparation d'une solution tampon de pH=10

On a introduit une quantité de 26 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans un bécher de 500 mL ; contenant un volume d'eau distillée, on a augmenté le pH jusqu'à 10 avec NH_3 et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole d'1L.

II.8 Procédure d'extraction

L'extraction liquide-solide de Cd(II) et Pb(II) est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (10mL) est mis en contact avec une quantité du biosorbant (0,05 g) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées à l'aide d'une centrifugeuse et la phase aqueuse a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

II.8.1 Dosage de Pb(II) en phase aqueuse**II.8.1.1 Préparation de la solution référence**

On a mis 50 μL d'eau distillée dans des tubes à essai avec 3 mL de la solution tampon ($\text{pH} = 10,0$), puis, on a ajouté 100 μL de la solution de PAR à 10^{-3} M.

On a mis 50 μL de solution de plomb sans extraction (solution mère) dans des tubes à essai avec 3 mL de la solution tampon ($\text{pH} = 10,0$), puis, on a ajouté 100 μL de la solution de PAR à 10^{-3} M.

II.8.1.2 Préparation de la solution de Pb(II) après extraction

On a mis 50 μL de solution de plomb après extraction dans des tubes à essai avec 3 mL de la solution tampon ($\text{pH} = 10,0$), puis, on a ajouté 100 μL de la solution de PAR à 10^{-3} M.

II.8.2 Dosage de Cd(II) en phase aqueuse**II.8.2.1 Préparation de la solution référence**

On a mis 100 μL de solution de cadmium sans extraction (solution mère) dans des tubes à essai puis, on a ajouté 2 mL de la solution de PAR à 10^{-5} M.

II.8.2.2 Préparation de la solution de Cd(II) après extraction

On a mis 100 μL de solution de cadmium après extraction dans des tubes à essai puis, on a ajouté 2 mL de la solution de PAR à 10^{-5} M.

II.9 Etude paramétrique**II.9.1 Etude cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II)**

L'étude de l'adsorption des métaux étudiés par le biosorbant, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation des supports par les substrats.

Cet effet a été réalisé par des prélèvements au cours du temps (entre 0 et 180 min). Les concentrations initiales des solutions étaient de 150 ppm, pH naturel et la vitesse d'agitation a été fixée à 250 tr/min.

II.9.2 Effet de la concentration initiale de plomb (II) et de cadmium (II)

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du Pb^{2+} et Cd^{2+} , nous avons considéré les valeurs suivantes : 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 350 mg /L. Les essais sont réalisés à température ambiante dans les conditions fixées initialement.

Des masses de biosorbant 0,05g ont été introduites dans des erlenmeyers auxquelles on a ajouté des volumes égaux (10 mL) de solutions de cadmium et de plomb à différentes concentrations. Les mélanges ont été agités durant 90min pour le plomb et 15min pour le cadmium sur un banc vibrant à une vitesse d'agitation 250 rpm. Après la séparation des deux phases, la teneur en Cd(II) et Pb(II) dans la phase aqueuse a été analysée par UV-Visible.

II.9.3 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas. La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination des cations métalliques et aussi dans le but de se fixer une vitesse d'agitation qui nous permet de réaliser une analyse correcte de l'adsorption. Les vitesses d'agitations ont été variées de 0 à 300 tr/min durant 90min pour le plomb (150 ppm) et 15min pour le cadmium (150 ppm) à pH de solution naturel et à température ambiantes.

II.9.4 Effet de l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse

Dans plusieurs erlenmeyers, contenant 10 mL de la solution cadmium et du plomb de concentration 150ppm et 0,05 g de biosorbant, on a ajouté des masses des sels KNO₃, NaCl et de telle manière à les avoir, en solution aqueuse de différentes concentrations (0,1, 0,5, 1,0 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 M).

Chaque mélange a été soumis à une agitation sur un banc vibrant pendant 90 minutes pour le plomb et 15 min pour le cadmium. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases ont été séparées et la teneur en Cd(II) et Pb(II), dans la phase aqueuse, a été analysée par UV-visible.

II.9.5 Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle : 25°C – 50°C. Les essais ont été réalisés pour des solutions synthétiques de plomb et cadmium à concentrations initiales de 150 ppm, avec des masses de biosorbant de 0,05 g. Ces mélanges sont maintenus sous agitations constantes, durant un temps de contact de (90 minutes – 15 minutes) pour Pb (II) et Cd (II) respectivement.

II.9.6 Effet du pH de la phase aqueuse

Dans 7 petits erlenmeyers numérotés, on a introduit une masse de biosorbant pesé (environ 0,05 g). A l'aide d'une pipette de 10 mL, on a ajouté 10 mL de la solution de Cd(II) et de Pb(II) à différents pH et de concentrations constantes 150 ppm. Chaque solution d'erlenmeyer a été agitée, sur un banc vibrant, pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment. A la fin de l'agitation, les deux phases ont été séparées par centrifugation et la concentration de Cd(II) et Pb(II) dans la phase aqueuse a été dosée par spectrophotométrie UV-visible.

Le réglage du pH des solutions de Pb (II) et de Cd (II) est réalisé par l'ajout soit de solution de HCl concentré ou de solution de NaOH concentrée.

II.9.7 Effet de la granulométrie

Le biosorbant a été broyé et tamisé sur différents tamis, cinq échantillons de différentes tailles de grains sont obtenus dans le tableau II.2. Ces échantillons d'extractant sont introduits dans des erlenmeyers contenant 10 mL de la solution Pb(II) et Cd(II) respectivement à une concentration de 150 ppm. Les mélanges sont mis sous agitation sur un banc vibrant pendant 90 min pour le Pb (II) et 15 min pour le Cd (II). Une fois l'équilibre atteint, les phases ont été séparées par centrifugation et analysés par UV-Visible.

Tableau II.2 : Granulométrie du biosorbant

Echantillon	1	2	3	4	5
d (mm)	$d < 0,2$	$0,2 < d < 0,25$	$0,25 < d < 0,4$	$0,4 < d < 1$	$d = 1$



Figure II.4 : Tamis vibreur électrique utilisé pour l'analyse granulométrique

II.10 Méthode statistique d'optimisation du processus d'adsorption des métaux

Les tables orthogonales L9 (3^4) et L9 (3^3) ont été choisies pour l'extraction du plomb et cadmium par les pins de Cyprès. Une matrice d'expériences avec 4 colonnes (4 facteurs à 3 niveaux chacun), 9 lignes c.-à-d. 9 expériences à réaliser et une deuxième matrice d'expériences avec 3 colonnes (3 facteurs à 3 niveaux chacun), 9 expériences à réaliser pour le plomb et le cadmium respectivement. Les paramètres pouvant avoir une influence sur l'extraction des colorants et leurs niveaux sont regroupés dans les tableaux suivant :

Tableau II.3 : Paramètres examinés et leurs niveaux pour le Plomb (II)

	[Pb] (ppm)	Granulométrie (mm)	Temps (min)	pH
1	50	-0,2	5	1,36
2	150	0,2 – 0,25	47,5	3,38
3	250	0,25 – 0,4	90	5,4

Tableau II.4 : Paramètres examinés et leurs niveaux pour le Cadmium (II)

	[Cd] (ppm)	Masse du biosorbant (gr) (d < 0,2 mm)	Temps (min)
1	10	0,05	10
2	30	0,1	15
3	50	0,15	20

II.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué la préparation du biosorbant et également discuté le protocole expérimental de l'étude d'adsorption des métaux. Ainsi une description des techniques de caractérisations des solutions par UV-visible.

Références bibliographiques

[1] BENAÏSSA Asma (2012), Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, mémoire, Université Abou-Bekr Belkaid –Tlemcen.

[2] NORDINE Narimane (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université Djilali Liabes SBA.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Le but de cette étude est d'observer les effets des paramètres : pH de la solution aqueuse, la concentration initiale des métaux lourds, le temps d'équilibre d'adsorption, l'effet d'agitation, effet de la température, l'effet de la force ionique et l'effet de la granulométrie sur le rendement d'extraction du plomb (II) et du cadmium (II) par le biosorbant «Les pins de cyprès».

Cette étude est destinée à la cinétique de l'adsorption des ions de cadmium (II) et plomb(II) ainsi à la détermination des isothermes de ce phénomène. Notre objectif par cette étude paramétrique est d'optimiser les résultats satisfaisants pour un meilleur rendement d'extraction des cations étudiés utilisant la modélisation par la méthode de Taguchi.

III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations variait entre 50 et 350 mg/L pour les deux métaux Pb (II) et Cd (II). Les valeurs absorbances = f (concentrations) sont présentés respectivement sur les tableaux (III.1) et (III.2) et sur les figures (III.7) et (III.8).

Tableau III.1 : Abs = f [Pb (II)]

C (mg/L)	50	100	150	200	350
A	0,0978	0,3131	0,5563	0,649	1,1166

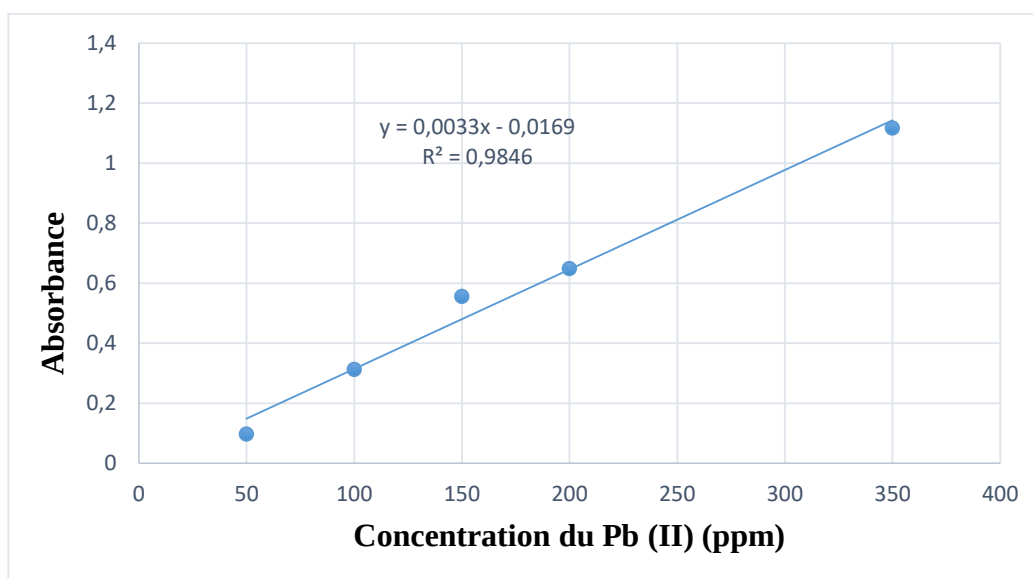


Figure III.1 : Droite d'étalonnage du Pb (II)

La courbe de la figure (III.1) ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis. La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme :

$$\text{Absorbance} = 0,0033 * [\text{Pb(II)}] - 0,0169 \quad (\text{Eq III.1})$$

Avec un coefficient de corrélation (R^2) = 0,9846.

D'où l'expression qui donne, directement, la concentration en plomb pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration [50 – 350 ppm] est :

$$[\text{Pb(II)}] = \frac{\text{Absorbance} + 0,0169}{0,0033} \text{ ppm} \quad (\text{Eq III.2})$$

Tableau III.2 : Abs= f [Cd (II)]

C (mg/L)	100	150	200	250	300	350
A	0,1422	0,1796	0,1892	0,2126	0,2865	0,2885

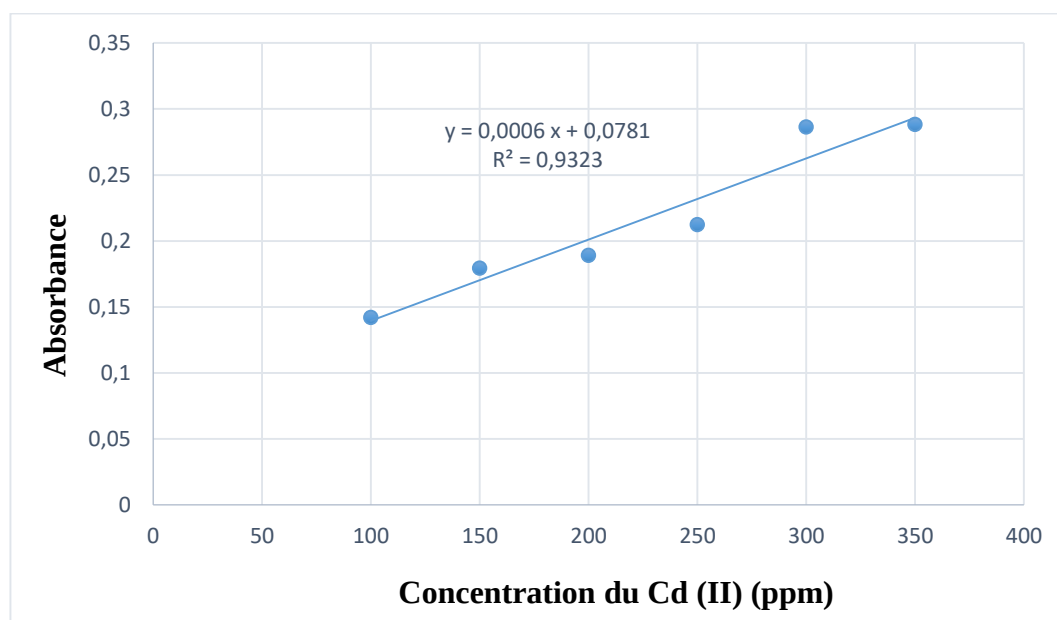


Figure III.2 : Droite d'étalonnage du Cd(II)

La courbe de la figure (III.2) ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis. La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme :

$$\text{Absorbance} = 0,0006 * [\text{Cd(II)}] + 0,0781 \quad (\text{Eq III.3})$$

Avec un coefficient de corrélation (r^2) = 0,9323.

L'expression qui donne, directement, la concentration en cadmium pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration [50 – 350 ppm].

$$[\text{Cd(II)}] = \frac{\text{Absorbance} - 0,0781}{0,0006} \text{ ppm} \quad (\text{Eq III.4})$$

III.3 Etude paramétrique de la rétention des métaux lourds

III.3.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée en mettant en contact 10 mL de plomb ou de cadmium de concentration initiale 150 mg/L avec une masse de 0,05g des pins de cyprès lavé et broyé. Le mélange a été agité à température ambiante pendant des durées variables allant de 1 à 180 min. L'effet du temps de contact liquide-solide est représenté par les courbes cinétiques de matière transférée sur la figure (III.3).

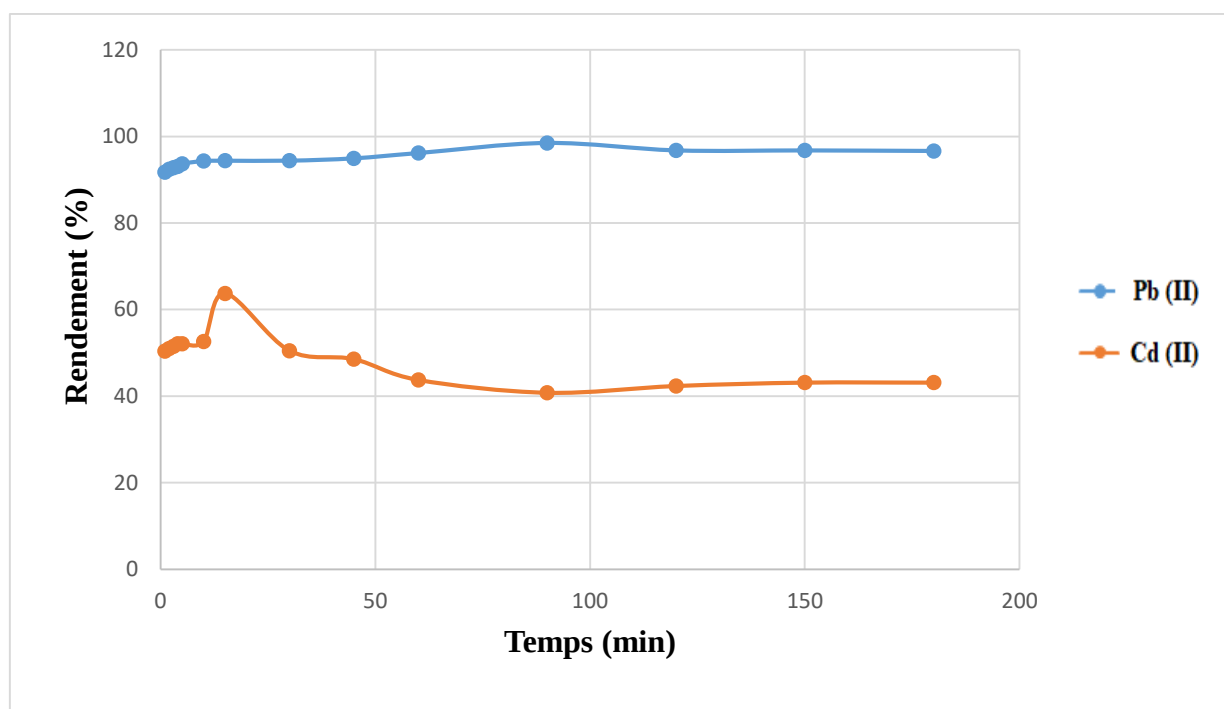


Figure III. 3 : Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse

pH_i (Pb)=5,8 ; pH_i (Cd)=5,4 ; $[\text{Pb}]$ =150 ppm ; $[\text{Cd}]$ =150 ppm ; masse de biosorbant ($d < 0,2$ mm)=0,05 g ; V_{Solution} =10 mL ; Vitesse d'agitation=250 tr/min ; T° = Température ambiante

Nous remarquons dans la figure (III.3) que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 90 minutes de contact pour le plomb et 15min pour le cadmium, ce qui est en accord avec la littérature [1]. Ces 90 min et 15 min représentent le temps de rétention optimum du système adsorbant-adsorbat, il sera fixé comme temps de contact pour la suite de notre étude.

*La première étape correspond à la saturation des sites accessibles situés à l'interface solide-liquide.

* La 2^{ème} étape de plus en plus lente, peut être attribuée à la diffusion dans les pores moins accessibles, notamment les micropores.

III.3.2 Effet du pH de la phase aqueuse

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important dans le contrôle du mouvement d'une particule chargée positivement d'une phase à une autre. Le pH peut agir simultanément sur la prédominance des espèces de Cd(II) et Pb(II) présentes en solution et sous la forme acide ou basique de notre échangeur de cations. L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de Cd(II) et Pb(II) a été réalisée en faisant des extractions à des pH allant de 1,36 à 6,0.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.4 :

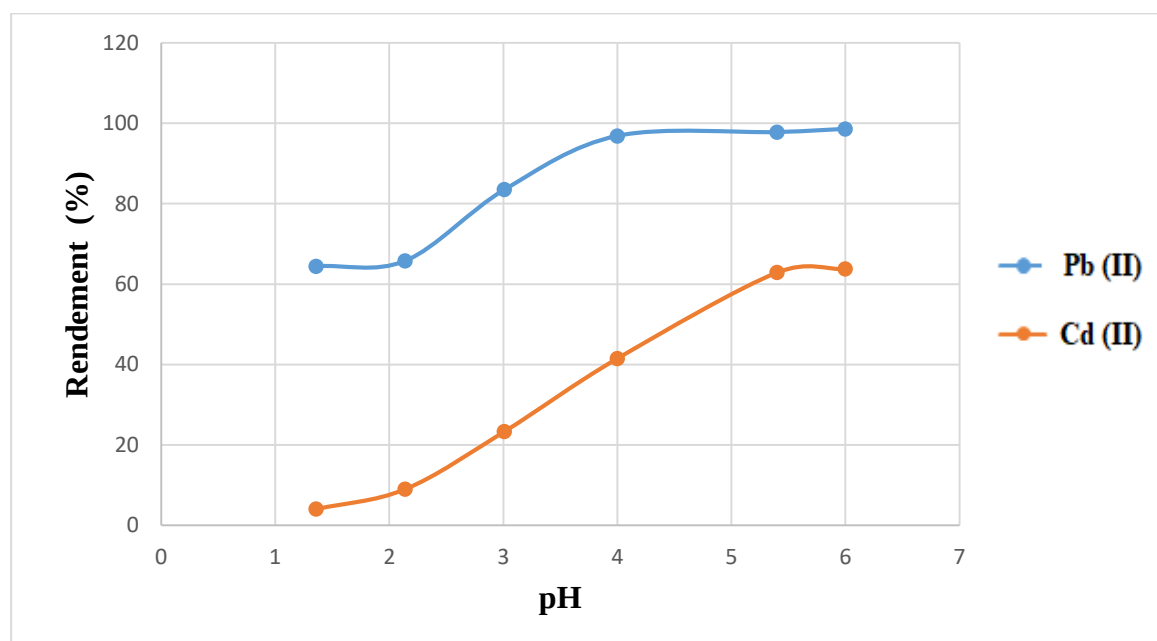


Figure III.4 : Effet du pH sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse
Temps de contact (Pb)=90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; [Pb]=150 ppm ; [Cd]=150 ppm ; masse de biosorbant ($d < 0,2$ mm)=0,05 g ; $V_{\text{Solution}}=10$ mL ; Vitesse d'agitation =250 tr/min ; T° = Température ambiante.

La figure (III.4) montre que le rendement d'extraction est meilleur à pH naturel 5.4 de notre solution qui vaut 97.78 et 62.9 pour le plomb et cadmium respectivement puis le rendement d'extraction diminue avec la diminution du pH.

*En milieu très acide (pH=1.36), les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface.

* À pH = 5.4 : la concentration des $[H^+]$ diminue par contre celle des métaux reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption du cation Pb^{2+} et Cd^{2+} .

* pH= 6 : A cette valeur de pH, un maximum de rétention est noté, il y a de moins au moins d'ions $[H^+]$ dans le milieu, le support est très efficace pour l'élimination des ions de plomb.

III.3.3 Effet de la granulométrie du biosorbant

Plusieurs études [2] soulignent l'importance de la granulométrie des biosorbants dans le processus d'adsorption : plus les particules de l'adsorbant sont fines, plus le matériau adsorbe rapidement. Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du support sur le phénomène d'adsorption, nous avons considéré cinq de diamètre : $d= 0,2$ (d1) ; $0,2 < d < 0,25$ (d2) ; $0,25 < d < 0,4$ (d3) ; $0,4 < d < 1$ (d4) ; $d=1$ (d5). Les résultats sont représentés sur la figure (III.5) :

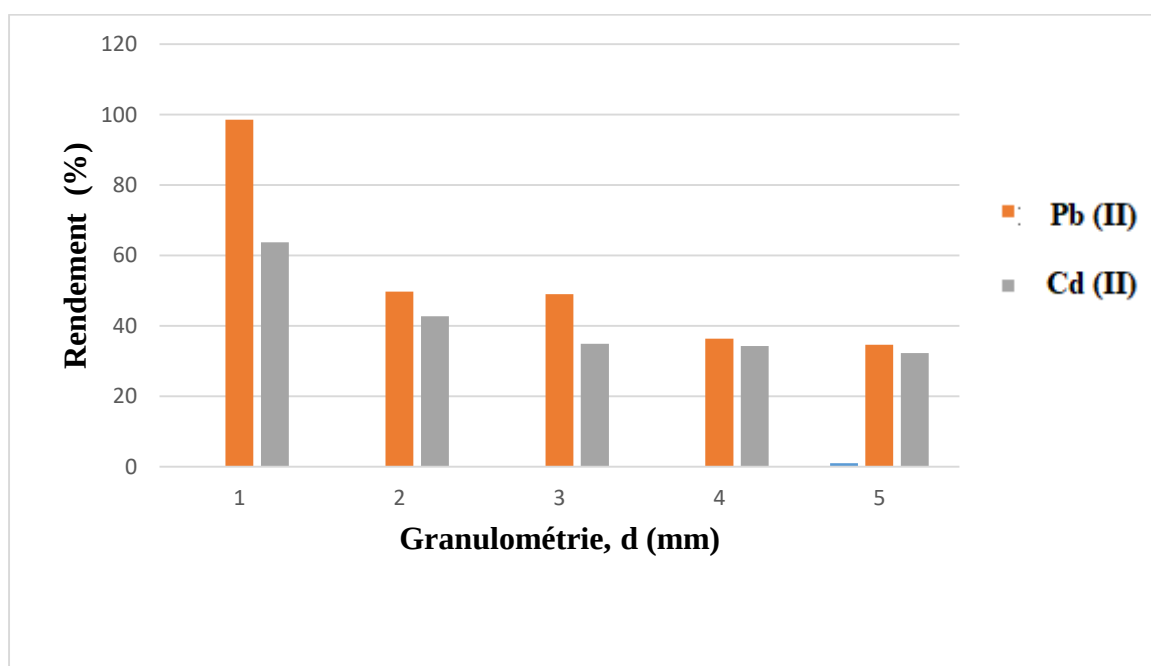


Figure III.5 : Effet de la granulométrie du biosorbant sur le rendement d'extraction du Pb^{+2} et Cd^{2+} en solution aqueuse

Temps de contact (Pb)=90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; pH_i (Pb)=5,8 ; pH_i (Cd)=5,4 ; $[Pb]=150$ ppm ; $[Cd]=150$ ppm ; masse de biosorbant = 0,05 g ; $V_{Solution} = 10$ mL ; Vitesse d'agitation =250 tr/min ; T° = Température ambiante.

Nous observons que le rendement de rétention diminue quand la taille des grains augmente. En effet, le pourcentage de rétention du plomb est passé de 98,52% à 34,63% et le rendement du cadmium est passé de 63,75% à 35,8% pour les diamètres d1 et d5 respectivement. Ce constat peut être expliqué par la surface spécifique de l'adsorbant qui diminue lorsque le diamètre des grains augmente.

III.3.4 Effet de concentration initiale des métaux

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du Pb^{2+} et Cd^{2+} , nous avons considéré les valeurs suivantes : 50-100- 150-200-250-300 et 350mg /L. Les essais sont réalisés sous des conditions fixées initialement. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous.

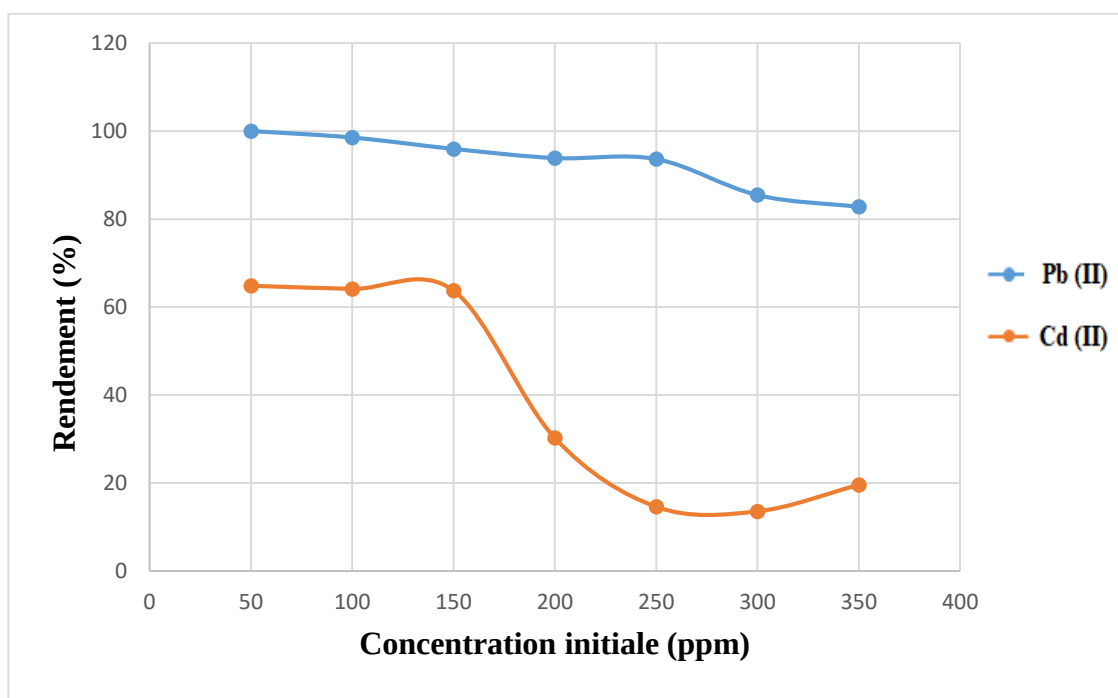


Figure III.6 : Effet de concentration sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse

Temps de contact (Pb)=90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; pH_i (Pb)=5,8 ; pH_i (Cd) =5,4 ; masse de biosorbant ($d < 0,2$ mm) = 0,05 g ; $V_{\text{Solution}} = 10$ mL ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min ; T° = Température ambiante.

D'après la figure (III.6) nous constatons qu'aux concentrations élevées, les rendements sont très faibles. en effet, à faibles concentrations le rendement d'extraction maximal est de 100%, 64,85% pour le Pb (II) et Cd (II) respectivement. Le rendement chute jusqu'à 13,53% pour le Cd (II) lorsque sa concentration devient égale à 300 ppm, ceci est probablement dû à la saturation des sites d'adsorption du matériau.

III.3.5 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel pour l'étude du processus d'adsorption. En effet, la vitesse a pour but de réduire la résistance au transfert de matières mais aussi de maintenir les particules solides en suspension. La vitesse d'agitation a été variée entre 100 et 300 tr/min.

Les résultats sont montrés sur la figure (III.7) :

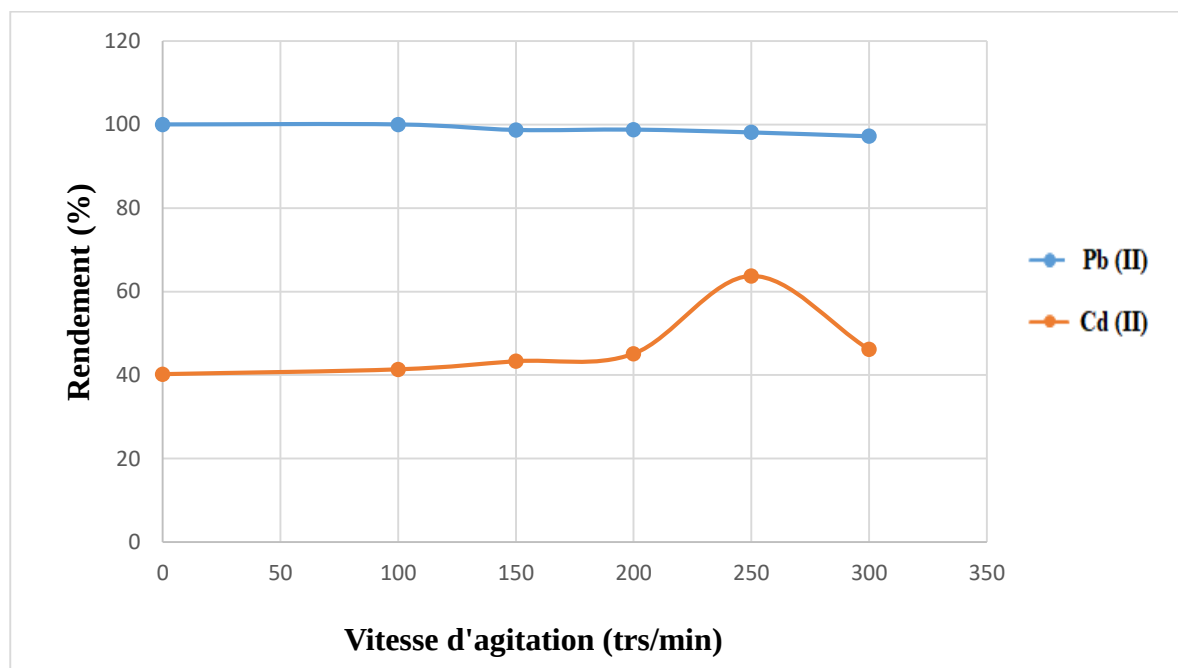


Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse

Temps de contact (Pb)= 90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; pH_i (Pb)=5,8 ; pH_i (Cd)= 5,4 ; [Pb]=150 ppm ; [Cd]=150 ppm ; masse de biosorbant ($d < 0,2 \text{ mm}$)=0,05 g ; $V_{\text{Solution}}=10 \text{ mL}$; T° = Température ambiante.

Dans le cas des vitesses d'agitation élevées, une bonne diffusion des cations Cd(II) vers le support est assurée (à 250 tr/min), contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible. Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées (à 300 tr/min), les particules du support vont s'agglomérer et les cations du Pb (II) et de Cd (II) ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

La vitesse d'agitation est une condition physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique de l'adsorbant utilisé. Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules [3].

III.3.6 Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique du milieu sur le rendement d'élimination du plomb et du cadmium par le biosorbant a été réalisée à température ambiante en présence de NaCl et KNO_3 à différentes concentrations : 0,1-0,5-1-1,5-2-2,5mg/L dans une solution aqueuse contenant des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

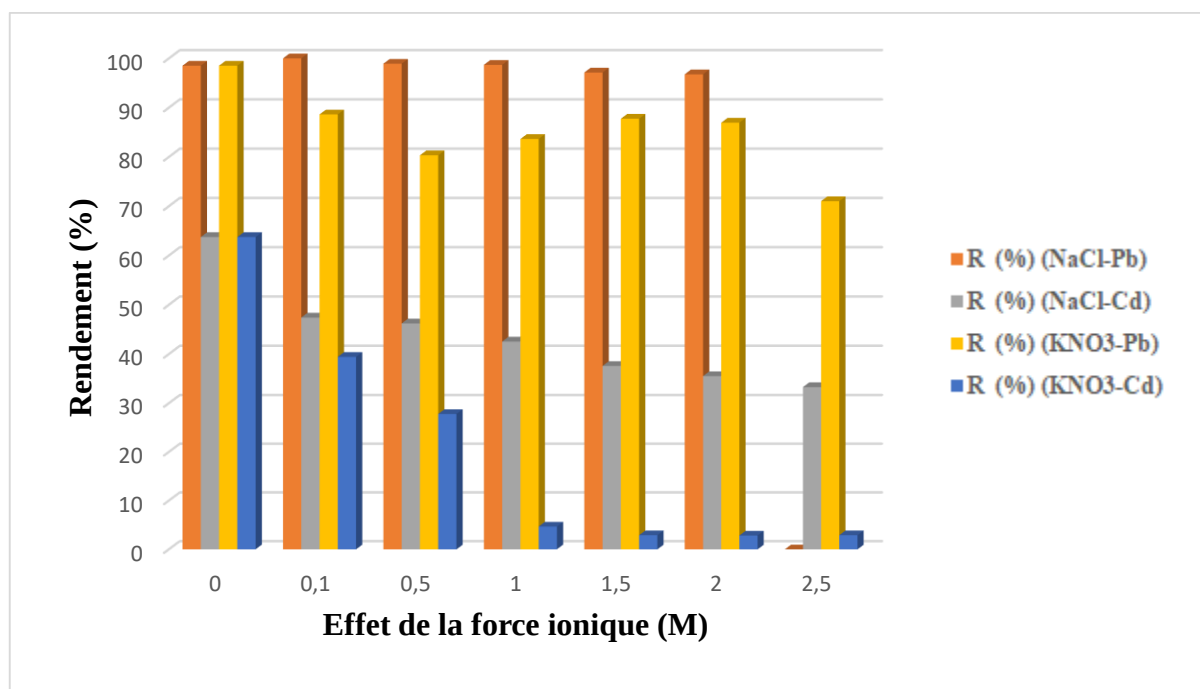


Figure III.8 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et de Cd^{2+} en solution aqueuse

Temps de contact (Pb)=90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; pH_i (Pb)=5,8 ; pH_i (Cd)= 5,4 ; $[Pb]$ =150 ppm ; $[Cd]$ =150 ppm ; masse de biosorbant ($d < 0,2$ mm) = 0,05 g ; $V_{\text{Solution}} = 10$ mL ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min ; T° = Température ambiante

La figure (III.8) indique que le taux d'adsorption de Pb^{2+} par le biosorbant diminue pour les concentrations croissantes de NaCl et de KNO_3 . Le pourcentage d'adsorption est passé de 98,52, % à 0 % et de 98,52, % à 71,03 % pour des concentrations de NaCl et de KNO_3 de 0,1mg/L jusqu'à 2,5mg/L respectivement. Ce comportement s'explique par le fait que l'ion sodium (Na^+) et l'ion potassium (K^+) entre en compétition avec les ions Pb^{2+} pour les sites d'adsorption.

Ces résultats nous confirment que l'effet des sels sur le rendement d'extraction des polluants étudiés, est un effet inhibiteur dans la plupart des cas à cause de la concurrence entre les cations mis en solution.

Pour le cadmium, les résultats obtenus à l'issue de cette expérience, représentés sur la figure (III.8), montrent que plus la concentration de chlorure de sodium et de nitrate de potassium augmente plus que le rendement d'extraction du cadmium (II) diminue. Cela est justifié par une forte concurrence entre les deux cations mis en solution : le cadmium, le sodium et le potassium.

III.3.7 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction des ions du plomb et cadmium a été étudié aux températures 25-30-35-40-45 et 50 °C, les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

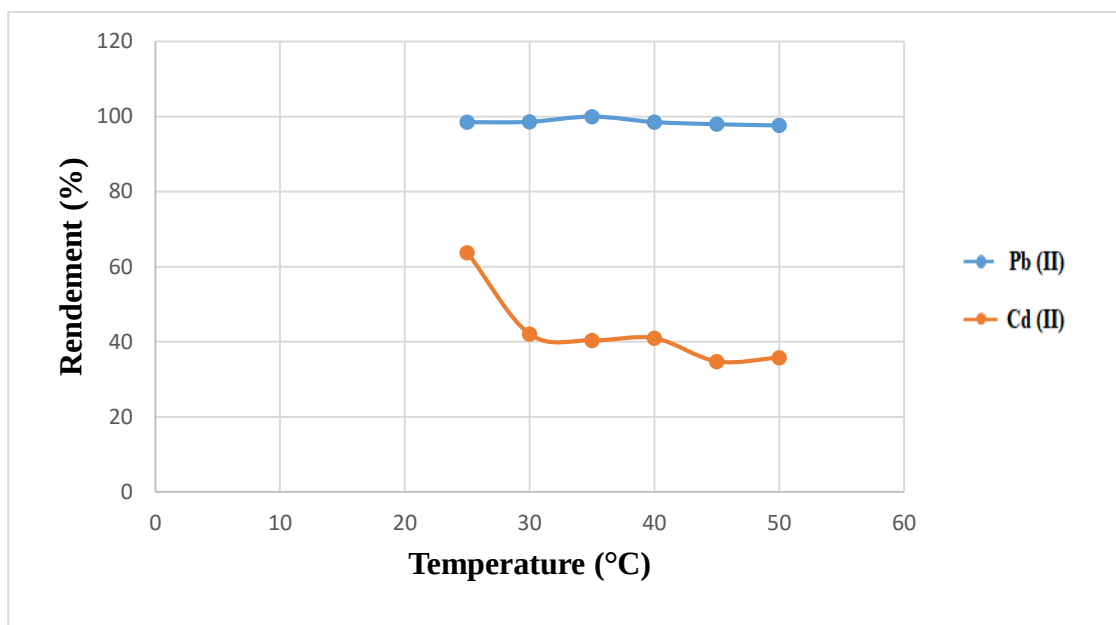


Figure III.9 : Effet de la température sur le rendement d'extraction du Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse

Temps de contact (Pb)=90 min ; Temps de contact (Cd)=15 min ; pH_i (Pb)= 5,8 ; pH_i (Cd)= 5,4 ; [Pb]=150 ppm ; [Cd]=150 ppm ; masse de biosorbant = 0,05 g ; $V_{Solution}$ =10 mL ; Vitesse d'agitation=250 tr/min

✓ **Plomb :**

Les résultats indiquent que la biosorption s'est améliorée par une légère augmentation du rendement d'élimination du Pb(II) avec la montée en température dans l'intervalle [25°C-35°C] cela signifie que l'adsorption est rapide vu la disponibilité des sites d'adsorption et les ions du Pb peuvent interagir facilement et de sorte qu'un taux d'adsorption plus élevé est obtenu par conséquent leur diffusion vers la surface du biosorbant. Au-delà de la température 35°C, le rendement d'élimination diminue à mesure que la température augmente [35°C-50°C], ce qui traduit que les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption.

✓ **Cadmium :**

L'augmentation de la température fait diminuer le rendement qui peut être attribué à une réaction exothermique.

III.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer [3].

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir et Freundlich qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich.

III.4.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq III.5})$$

Avec :

C_e : est la concentration à l'équilibre (mg/L).

Q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_m : est la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche (mg/g).

K_L : (l/mg) est la constante d'équilibre d'adsorption qui dépendant de la température (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée de plusieurs manières. Dans ce travail, on a choisi la forme linéaire, d'expression (III).6 suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (\text{Eq III.6})$$

Ce/Q_e en fonction de (C_e) est représenté dans la figure ci-dessous :

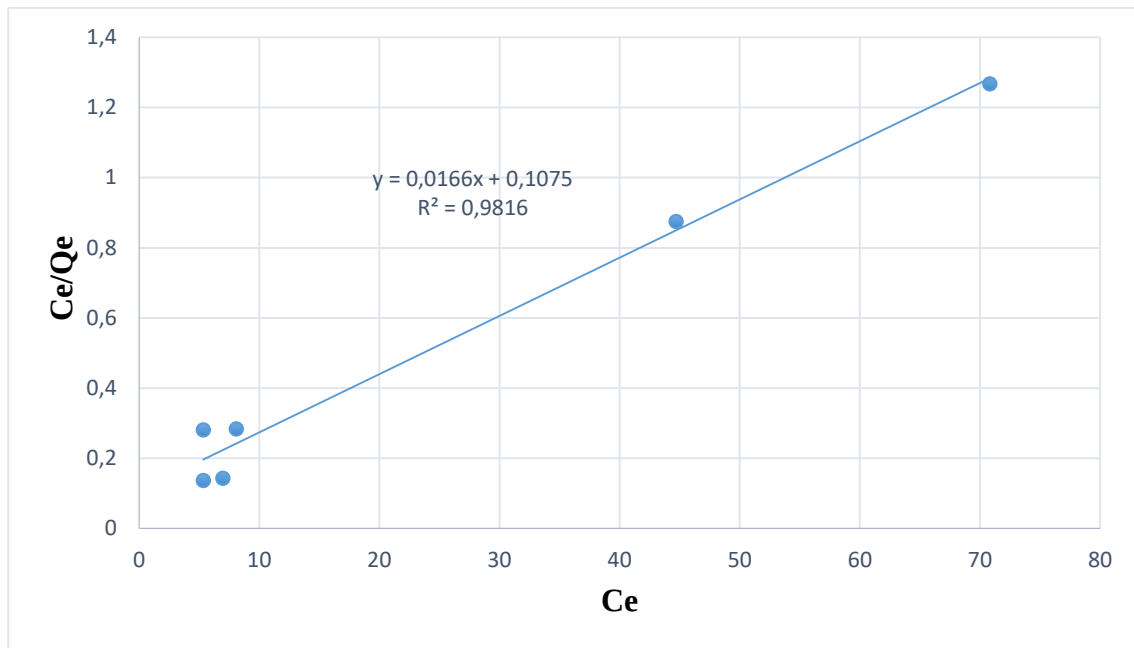


Figure III.10 : Isotherme de Langmuir de l'extraction du Pb(II)

La figure (III.10) montre que la courbe C_e/Q_e en fonction de (C_e) est une droite avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,9816$) de type :

$$\frac{C_e}{Q_e} = 0,0166 C_e + 0,1075 \quad (\text{Eq III. 7})$$

donc $\frac{1}{Q_{\max}} = 0,0166 \rightarrow Q_{\max} = 60,24$ et $\frac{1}{Q_{\max} * b} = 0,1075$ donc $b = 0,154$.

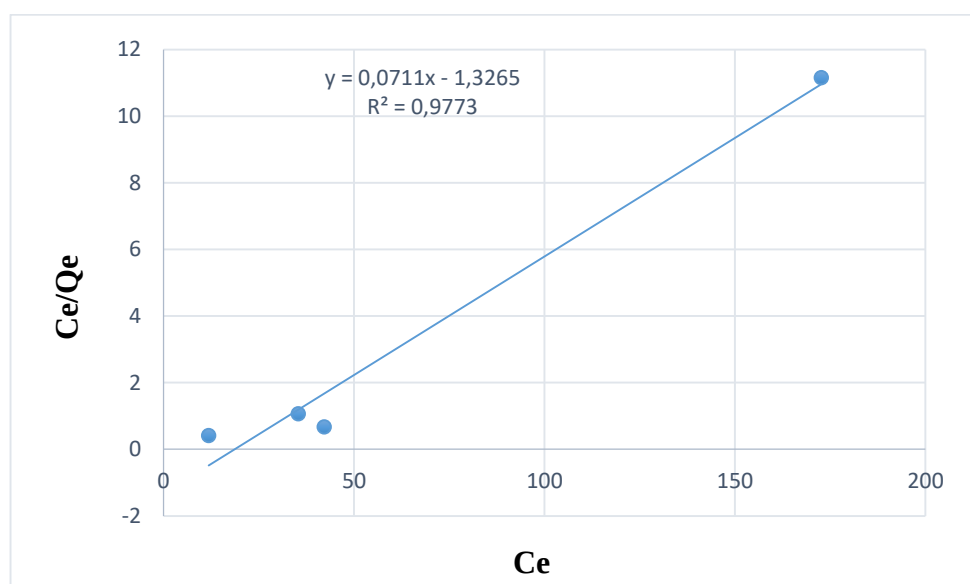


Figure III.11 : Isotherme de Langmuir de l'extraction du Cd(II)

La figure (III.11) montre que la courbe C_e/Q_e en fonction de (C_e) est une droite avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,9773$) de type :

$$\frac{C_e}{Q_e} = 0,0711 C_e - 1,3265 \quad (\text{Eq III.8})$$

donc $\frac{1}{Q_{max}} = 0,0711 \rightarrow Q_{max} = 14,06$ et $\frac{1}{Q_{max} * b} = -1,3265$ donc $b = -0,053$.

III.4.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle on suppose que la sorption se fait sur des surfaces hétérogènes avec des sites actifs de différentes énergies. Son expression est donnée par l'équation III.9 suivante :

$$Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq III.9})$$

La forme linéaire de cette relation (Eq III.9) est :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Eq III.10})$$

Ou :

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

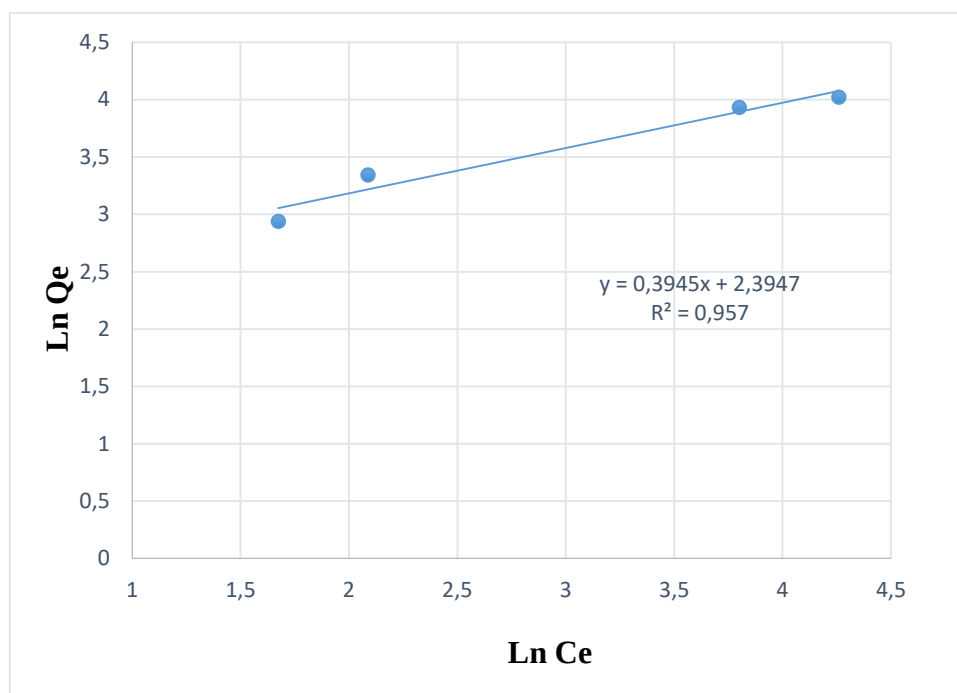


Figure III.12 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb^{2+}

La courbe obtenue (figure III.11) est une droite dont l'équation :

$$\text{Ln } Q_e = 2,3947 + 0,3945 \text{ Ln}(C_e) \quad (\text{Eq III.11})$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ et son coefficient de régression est égale à 0,957.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich représente la relation entre la quantité de Pb(II) et Cd(II) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant Q_e (mg.g^{-1}) et sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre, C_e (mol.L^{-1}), K_F et n sont des constantes indicatives de la capacité et l'intensité désorption, respectivement.

La courbe de $\text{Ln } Q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$ pour des concentrations initiales en Pb(II) est une droite, indiquant l'applicabilité de ce modèle classique d'isotherme d'adsorption à ce système pins de cyprès–plomb et pins de cyprès–cadmium. La constante indicative de la capacité de sorption (K_F) est trouvée égale à 10,964, alors que la constante indicative de l'intensité de sorption (n) vaut 2,53. La valeur élevée de K_F indique la grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [4]. Plus K_F augmente plus la capacité de sorption est importante.

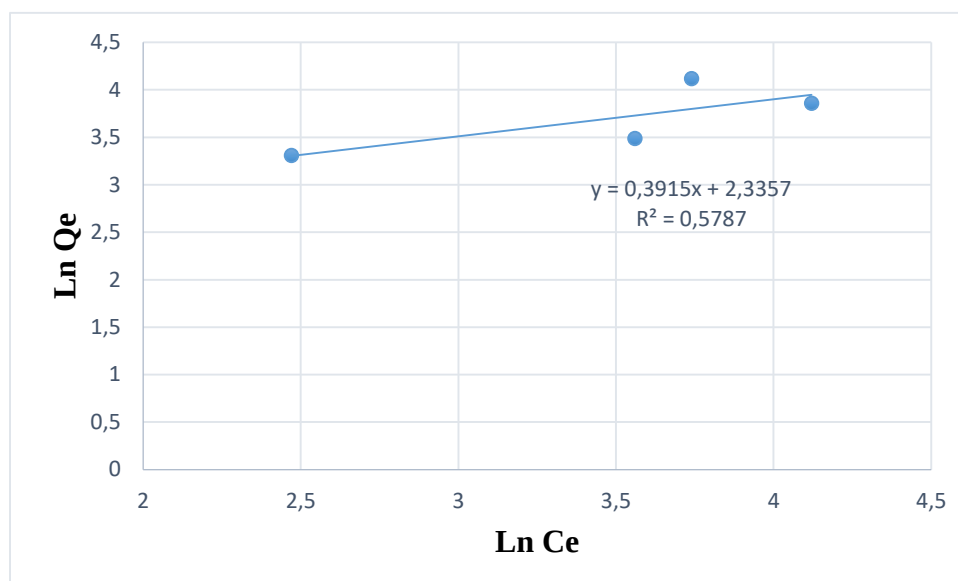


Figure III.13 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Cd (II)

La courbe obtenue (figure III.13) est une droite dont l'équation :

$$\text{Ln } (Q_e) = 2,3357 + 0,3915 \text{ Ln}(C_e) \quad (\text{Eq.III.12})$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ et son coefficient de régression est égale à 0,5787.

La courbe de $\text{Ln } (Q_e)$ en fonction de $\text{Ln } C_e$ pour des concentrations initiales en cadmium différentes est une droite, indiquant l'applicabilité de ce modèle. La constante indicative de la capacité de sorption théorique (K_F) est trouvée égale à 10,33, alors que la constante indicative de l'intensité de sorption (n) vaut 2.55. La valeur élevée de K_F indique la grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [4].

Tableau III.3 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions Pb^{2+} contenus dans des solutions aqueuses

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$\frac{C_e}{Q_e} = 0,0166 C_e + 0,1075$			$\text{Ln } (Q_e) = 0,3945 \text{ Ln}(C_e) + 2,3947$		
Q_m (mg/g)		r^2	$1/n$ (L/g)	K_F	r^2
60,24		0,9816	0,3945	10,96	0,957

Tableau III.4 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions Cd^{2+} contenus dans des solutions aqueuses

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$\frac{C_e}{Q_e} = 0,0711 C_e - 1,3265$			$\ln(Q_e) = 2,3357 \ln(C_e) + 0,3915$		
Q_m (mg/g)		r^2	$1/n$ (L/g)	K_F	r^2
14,06		0,9773	0,3915	10,33	0,5787

Vu les valeurs de r^2 obtenues, il se confirme bien que le modèle de Langmuir est plus adéquat que celui de Freundlich pour décrire les résultats d'équilibre de sorption dans tous les domaines de concentrations étudiées pour les deux métaux plomb et cadmium.

III.5 Etude cinétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation en fonction du temps (Q_t). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat.

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo premier-ordre et du pseudo-second ordre sont utilisés pour tester les données expérimentales.

III.5.1 Pseudo premier ordre

Dans le cas d'une adsorption d'ordre pseudo premier, la vitesse d'adsorption du plomb est proportionnelle à $(Q_e - Q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq III.13})$$

Avec

Q_e: Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

t: Temps de contact (min).

K₁ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

L'intégration de l'équation (III. 13) donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (\text{Eq III.14})$$

Les différences des quantités adsorbées : Pb(II) et Cd(II) à l'équilibre et à l'instant t en fonction du temps sont représentées sur les figure (III.14) et (III.15) :

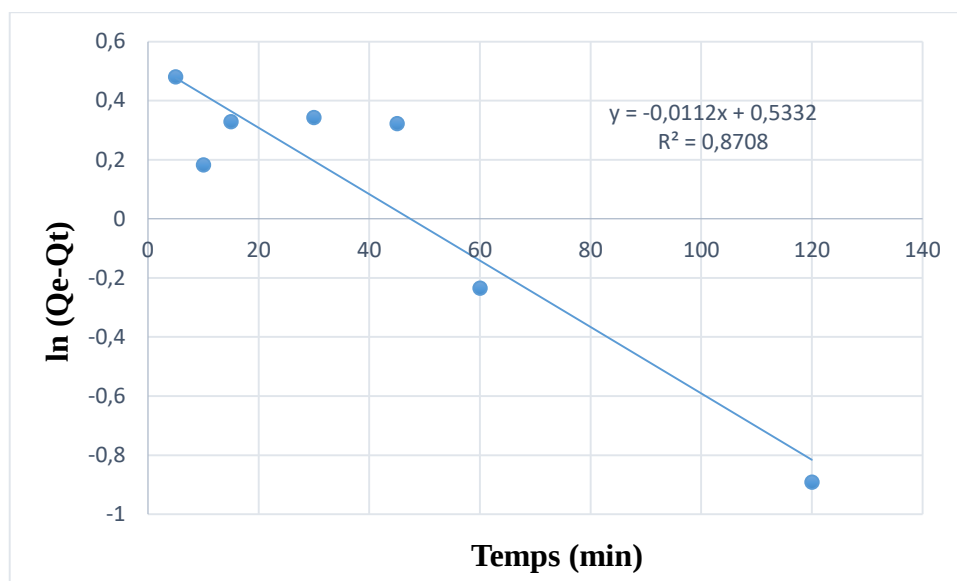


Figure III.14 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de Pb(II)

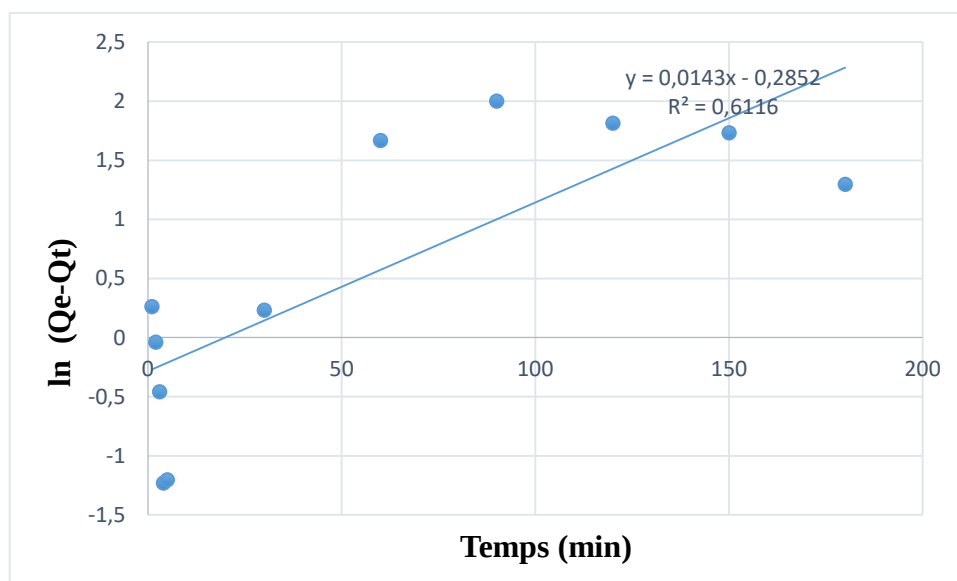


Figure III.15 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de Cd (II)

Les résultats trouvés montrent que la variation de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps ne s'est pas révélé très linéaire et que les coefficients de corrélations (r^2) ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs sont inférieures à 0,9. La constante de vitesse a aussi des valeurs très faibles ($0,012 < K_1 < 0,0143$).

Les linéarités sont assez bonnes mais ne sont pas satisfaisantes et il faut faire l'étude du modèle de pseudo second ordre [5].

III.5.2 Pseudo second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus actifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \text{ (Eq III.15)}$$

L'intégration de l'équation (III.15) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{(Eq III.16)}$$

Avec :

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹),

Q_e : uantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min).

Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

*La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K₂ peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous [4] :

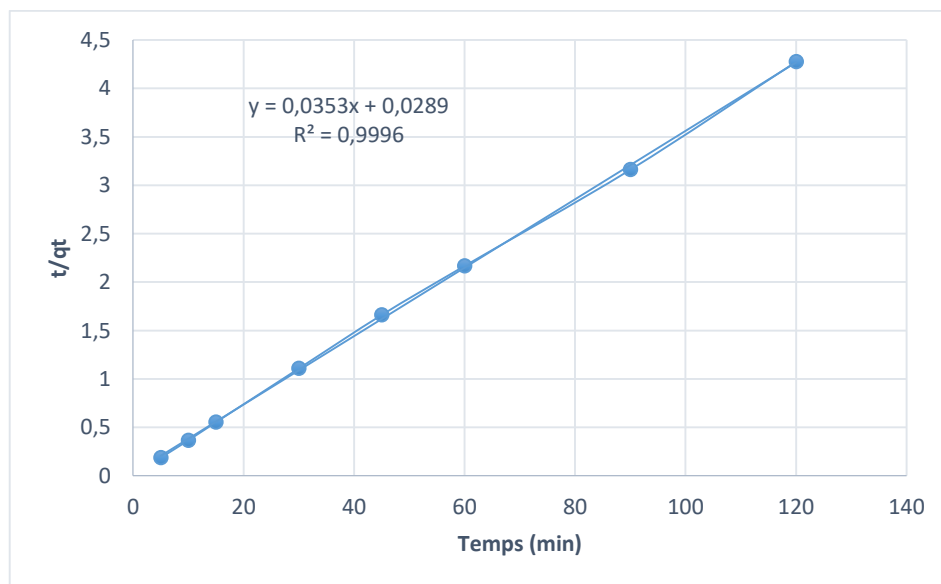


Figure III.16 : Pseudo-second ordre de l'extraction du plomb(II)

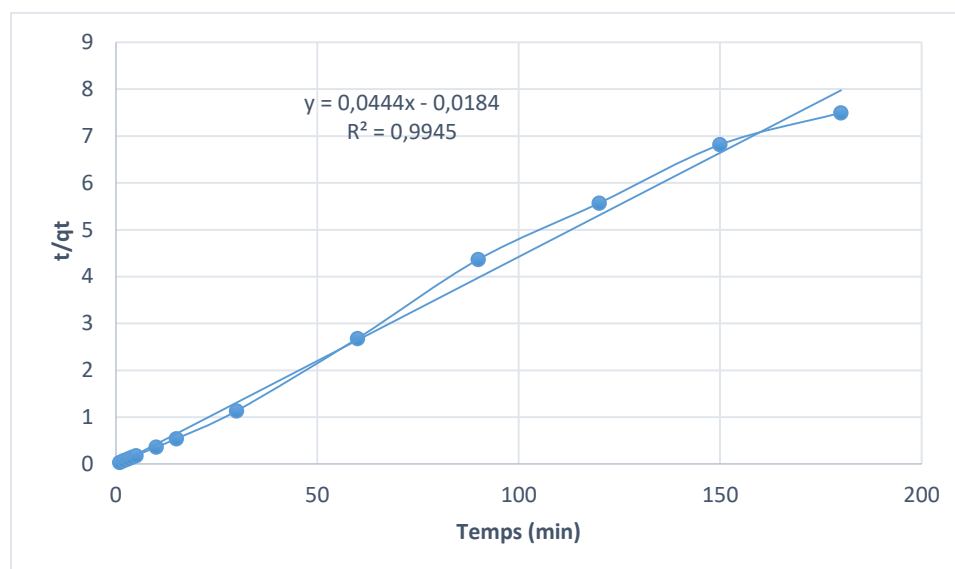


Figure III.17 : Pseudo-second ordre de l'extraction du Cd(II)

Dans les figures ci-dessus (figure III.15 et III.17) on remarque que les courbes sont des droites. Les coefficients de corrélation obtenus (0,9996 et 0,9945) respectivement, sont élevés par rapport à celles des premiers ordres, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction des ions étudiés : Pb(II) et Cd(II). Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide.

Les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre (Q_e), et de la constante de vitesse (K_2), ont été calculées à partir des équations linéaires. Une parfaite corrélation est observée avec des valeurs du coefficient de corrélation proche à l'unité ($0,9996 < r^2 < 1$) et ($0,9945 < r^2 < 1$) pour Pb(II) et Cd(II) respectivement. En outre, les résultats obtenus montrent que les valeurs des capacités d'adsorptions calculées sont : 28,32-22,52 mg/g respectivement. La constante de vitesse a aussi des valeurs très faible ($-0,103 < K_2 < 0,043$).

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et Blanchard, cas du plomb adsorbé par les pins cyprès

Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
K_1 (min ⁻¹)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	r^2	K_2 (g/mg.min)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	r^2
0,0112	1,7043	0,8708	0,0435	28,3286	0,9996

Tableau III.6 : Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et Blanchard, cas du cadmium adsorbé par les pins cyprès

Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
K_1 (min ⁻¹)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	r^2	K_2 (g/mg.min)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	r^2
0,0143	0,7518	0,6116	-0,103	22,7272	0,9945

Donc, on conclut que la cinétique d'adsorption du plomb et du cadmium sur les pins de cyprès peut être représentée par une cinétique du second ordre.

III.6 Etude thermodynamique d'adsorption du Pb (II) et Cd (II) sur les pins cyprès

Les paramètres thermodynamiques standards (Chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie ΔG°), de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par les pins de cyprès sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln (K_d) \text{ (Eq III.17)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ (Eq III.18)}$$

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (Eq III.19)}$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \text{ (Eq III.20)}$$

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium(II) et plomb(II) par les pins de cyprès sont calculés en traçant le logarithme népérien du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution en fonction de l'inverse de la température ($\ln (k_d) = f(1/T)$), nous obtenons une droite (Figure III.18) qui nous permet de calculer ΔH° et ΔS° . Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le (tableau III.7) et tableau (III.8) :

✓ Pour le Plomb :

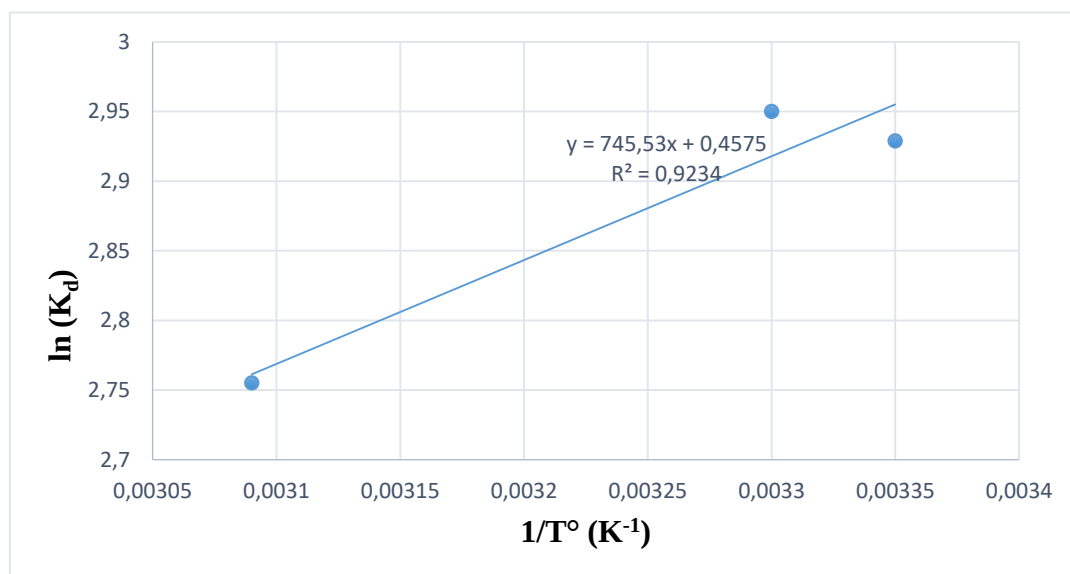


Figure III.18 : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température. Système «plomb-pins cypres»

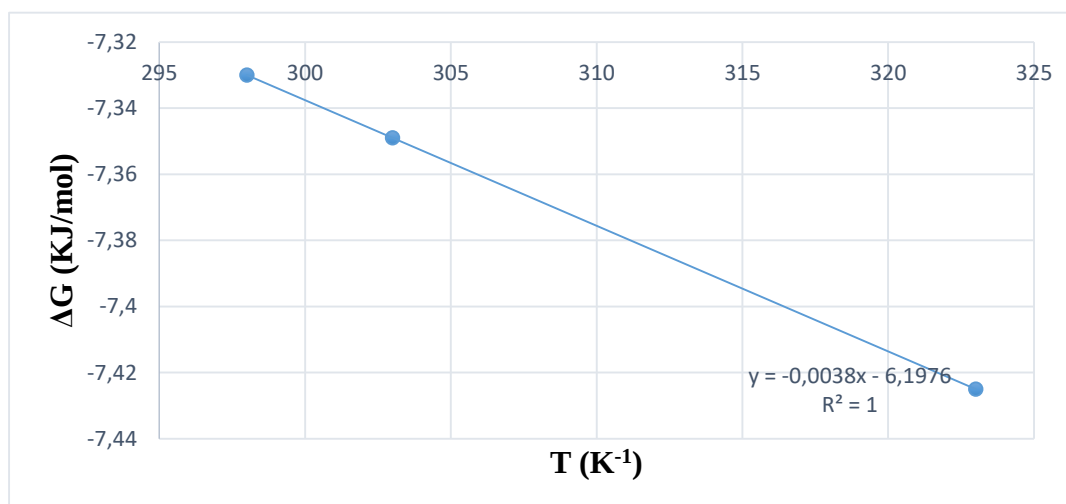


Figure III.19 : Représentation de ΔG° en fonction de la température
Système «Plomb-pins cypres»

La courbe de la (Figure III.18) : est une droite d'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{745,53}{T} + 0,4575 \quad (\text{Eq III.21})$$

Avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9234.

La comparaison entre l'équation (III.19) et (III.21) nous donne :

$$-\frac{\Delta H}{R} = 745,53 \rightarrow \Delta H^\circ = (8,314 \times (-745,53)) \times 10^{-3} = -6,198 \text{ KJ/mol}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = 0,4575 \rightarrow \Delta S^\circ = 0,00378 \text{ KJ/mol.K}$$

Tableau III.7 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système
«Plomb– pin cyprès.

T°K	K _d	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	18,72	-7,33	-6,198	0,0038
303	19,123	-7,349		
323	15,73	-7,425		

✓ Pour le Cadmium :

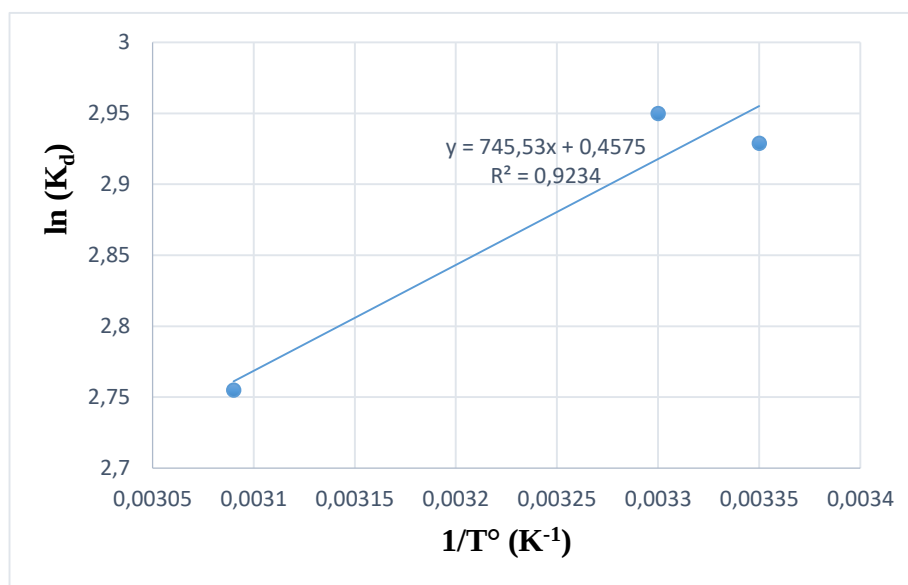


Figure III.20 : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température. Système «cadmium-pins cyprès»

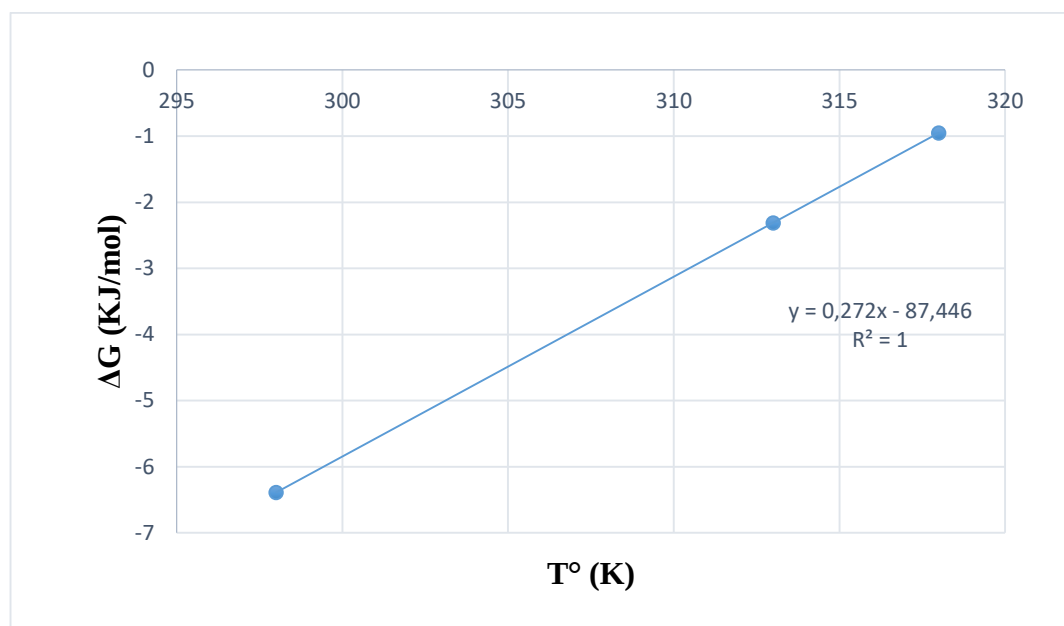


Figure III.21 : Représentation de ΔG° en fonction de la température. Système «Cadmium-pins cyprès»

La courbe de la **Figure (III.20)** est une droite d'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{10518}{T} - 32,765 \quad (\text{Eq III.22})$$

Avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9234.

La comparaison entre l'équation (III.3) et (III.6) nous donne :

$$-\frac{\Delta H}{R} = 10518 \rightarrow \Delta H^\circ = (8,314 \times (-10518)) \times 10^{-3} = -87,446 \text{ KJ/mol}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = -32,765 \rightarrow \Delta S^\circ = 0,272 \text{ KJ/mol.K}$$

□ La valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination des deux métaux (Pb et Cd) par les pins cyprès suit un processus exothermique.

□ Les valeurs de ΔS° sont positives et proches de Zéro cela indique qu'une augmentation du désordre (formation de complexes moins stables et/ou apparition, en phase aqueuse de nouvelles espèces moins stables), dans le cas du plomb par contre dans le cas du cadmium elle conduit à l'augmentation de l'ordre.

□ Diminution de la valeur de ΔG avec l'augmentation de la température montre que le processus d'adsorption est spontané et favorable.

Tableau III.8 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système «Cadmium – pin cyprés»

T°K	K _d	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	11,86	-6,39	-87,446	-0,272
313	2,21	-2,31		
318	1,30	-0,95		

III.7 Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI

III.7.1 Introduction

Les plans d'expérience sont de plus en plus utilisés dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche. Ils permettent en effet de modéliser au mieux un phénomène aléatoire, le plus souvent complexe, à l'aide d'un minimum d'essais. Ils s'inscrivent donc dans la démarche constante d'amélioration de la qualité ou de la productivité.

La méthode de Taguchi vient pour enrichir les méthodes de plans d'expériences en apportant une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires. Elle simplifie le protocole expérimental pour mettre en évidence les effets de facteurs sur la réponse. La méthode de Taguchi se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Elle place le modèle comme un élément clef de la stratégie du plan d'expériences. L'expérimentateur choisit librement les facteurs et les interactions à étudier selon le modèle qu'il propose, en étroite adéquation avec ses objectifs [6].

Les expériences de Taguchi s'appuient souvent sur un procédé d'optimisation en 2 étapes. Au cours de la première étape, utilisez le rapport signal/bruit pour identifier les facteurs de contrôle qui réduisent la variabilité. Au cours de la deuxième étape, identifiez les facteurs de contrôle qui rapprochent la moyenne de la cible et qui ont peu ou pas d'effets sur le rapport signal/bruit.

Le rapport signal/bruit mesure la variation de la réponse par rapport à la valeur nominale ou cible dans différentes conditions de bruit. Nous avons préféré le rapport signal/bruit le plus grand qui correspond à la réponse ou le rendement maximal d'extraction des métaux [7].

La formule du rapport signal/bruit est définie comme suit :

$$S/B = -10 * \log (\Sigma (1/Y^2)/n) \text{ (Eq III.23)}$$

Avec : Y : Représente le rendement d'extraction (%).

n : nombre de répétition de l'expérience.

Les résultats des essais expérimentaux d'extraction du plomb et de cadmium par les pins de cyprès sont rassemblés dans les tableaux ci-dessus :

Tableau III.9 : Résultats expérimentaux pour l'adsorption du plomb par les pins de cyprès

	[Pb] (ppm)	Granulométrie (mm)	Temps (min)	Ph	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	R _m (%)	S /N
1	1	1	1	1	100	92,65	100	97,55	39,7845
2	1	2	2	2	100	100	100	100,00	40,0000
3	1	3	3	3	100	100	100	100,00	40,0000
4	2	1	2	3	100	100	100	100,00	40,0000
5	2	2	3	1	78,79	80,69	77,85	79,11	37,9646
6	2	3	1	2	71,15	72,25	75,47	72,95	37,2605
7	3	1	3	2	79,6	81,27	79,05	79,97	38,0585
8	3	2	1	3	88,13	86,23	83,4	85,92	38,6819
9	3	3	2	1	39,25	39,29	34,35	37,63	31,5107

Tableau III.10 : Résultats expérimentaux pour l'adsorption du cadmium sur les pins de cyprès

	[Cd] (ppm)	Masse du biosorbant (g)	Temps (min)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	R _m (%)	S/N
1	1	1	1	68,25	68,93	68,62	68,60	36,7265
2	1	2	2	68,04	57,47	66,08	63,86	36,1046
3	1	3	3	61,75	66,71	66,03	64,83	36,2355
4	2	1	2	58,05	63,83	64,69	62,58	35,9287
5	2	2	3	64,73	63,59	64,02	62,19	35,8744
6	2	3	1	63,62	62,72	65,99	64,11	36,1385
7	3	1	3	35,56	38,06	36,03	36,55	31,2577
8	3	2	1	66,63	42,06	60,64	56,44	35,0317
9	3	3	2	70,12	64,31	70,86	68,43	36,7049

III.7.2 Calculs des effets des paramètres

Afin d'identifier le paramètre le plus significatif sur le rendement d'extraction du plomb et du cadmium par les pins de cyprès, nous avons calculé utilisant le logiciel Minitab delta qui correspond à la différence entre la réponse moyenne maximale et minimale (rapport signal/bruit) pour le facteur. La différence la plus élevée présente l'effet le plus significatif sur la réponse. Le rang correspond au rang de chaque delta. Rang 1 correspond au plus grand delta.

Tableau III.11 : Tableau des réponses pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du plomb par les pins de cyprès

Niveau	[Pb] (ppm)	Granulométrie (mm)	Temps (min)	pH
1	39,93	39,28	38,58	36,42
2	38,41	38,88	37,17	38,44
3	36,08	36,26	38,67	39,56
Delta	3,84	3,02	1,50	3,14
Rang	1	3	4	2

Tableau III.12 : Tableau des réponses pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du cadmium par les pins de cyprès

Niveau	[Cd](ppm)	Masse du biosorbant (g)	Temps de contact (min)
1	36,36	34,64	35,97
2	35,98	35,67	36,25
3	34,33	36,36	34,46
Delta	2,02	1,72	1,79
Rang	1	3	2

Le classement par ordre décroissant des différences est : **[Pb] (ppm) > pH > Granulométrie (mm) > Temps (min)** et **[Cd] (ppm) > Temps de contact (min) > Masse du biosorbant (g)** respectivement.

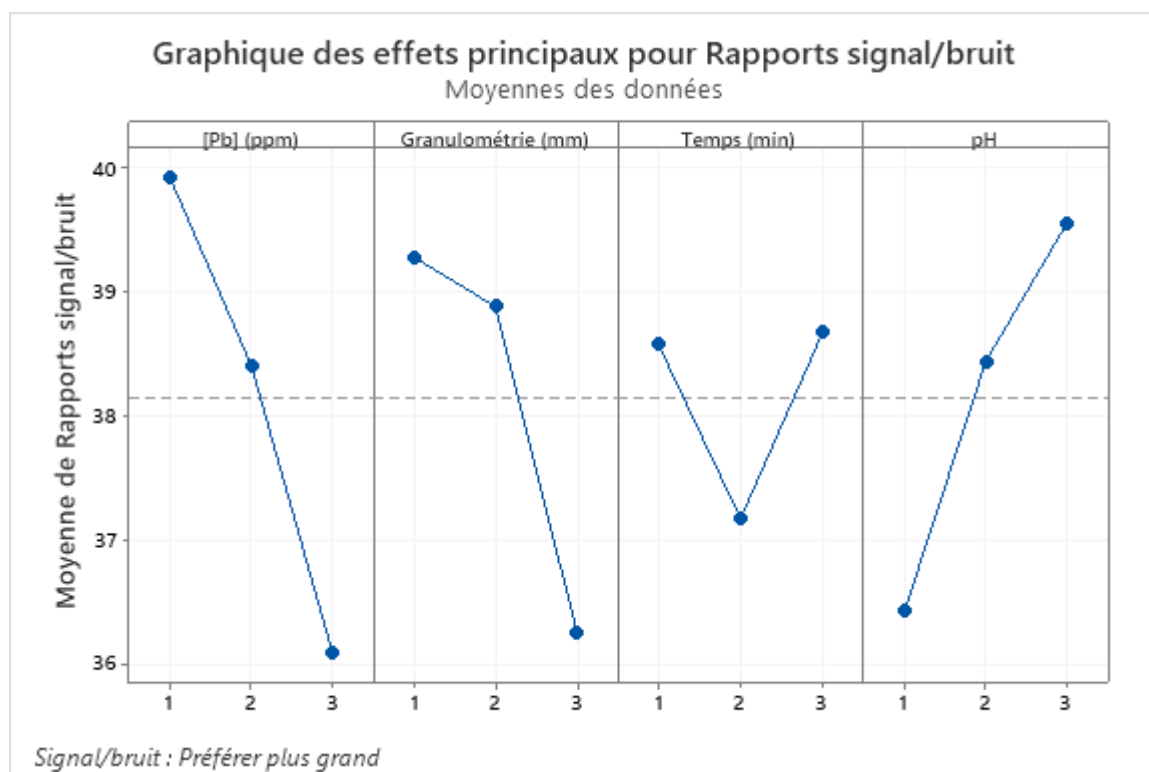


Figure III.22 : Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du Pb (II) par les pins de cyprès

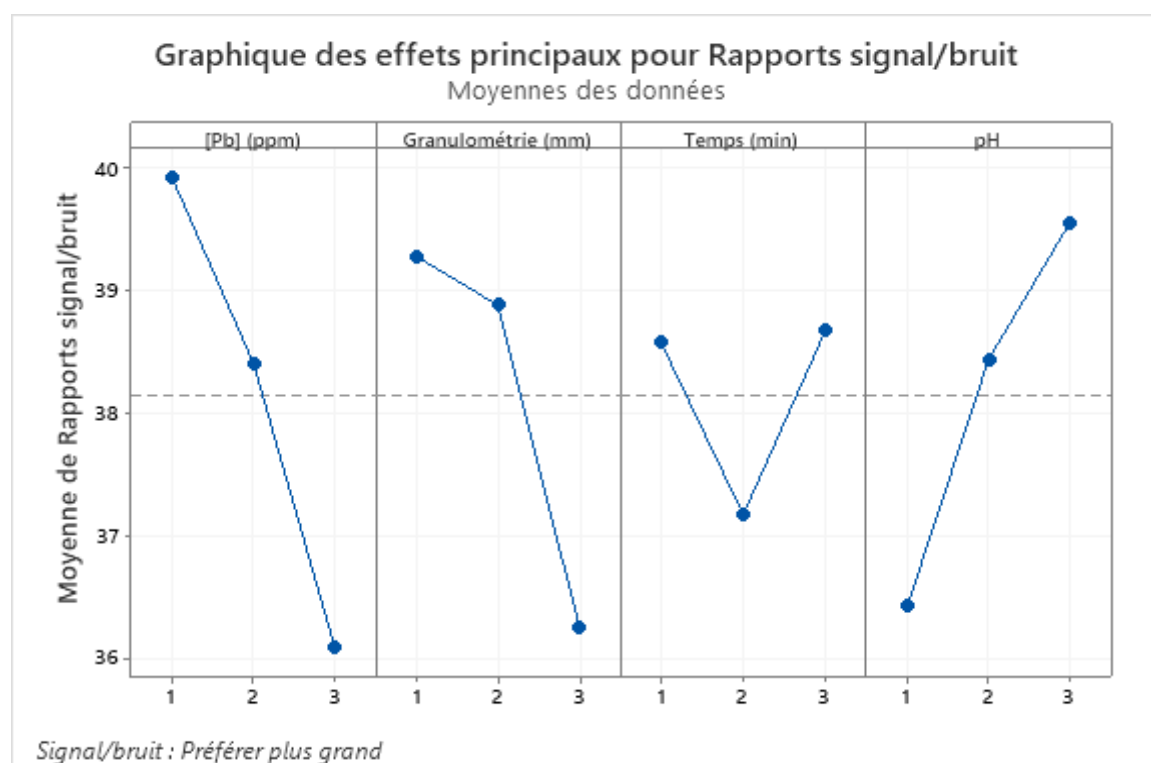


Figure III.23 : Graphiques des rendements moyens d'adsorption du Pb (II) par les pins de cyprès

Les segments des rapports S/N et les rendements moyens d'extraction du Pb (II) définis par le facteur Temps présentent un aspect lorsqu'on passe du niveau 1 au niveau 3 (Le rendement diminue puis augmente lorsqu'on passe du niveau 1 vers le niveau 2 puis du niveau 2 vers le niveau 3 respectivement). Ce qui rend ce paramètre négligeable.

Pour le facteur concentration et le facteur granulométrie du biosorbant, lorsqu'on passe du niveau 1 au niveau 3, les rendements d'extraction diminuent. Contrairement au paramètre pH qui fait augmenter le rendement d'extraction de pH = 1,36 au pH = 5,4.

Ces résultats sont en accord avec nos résultats expérimentaux.

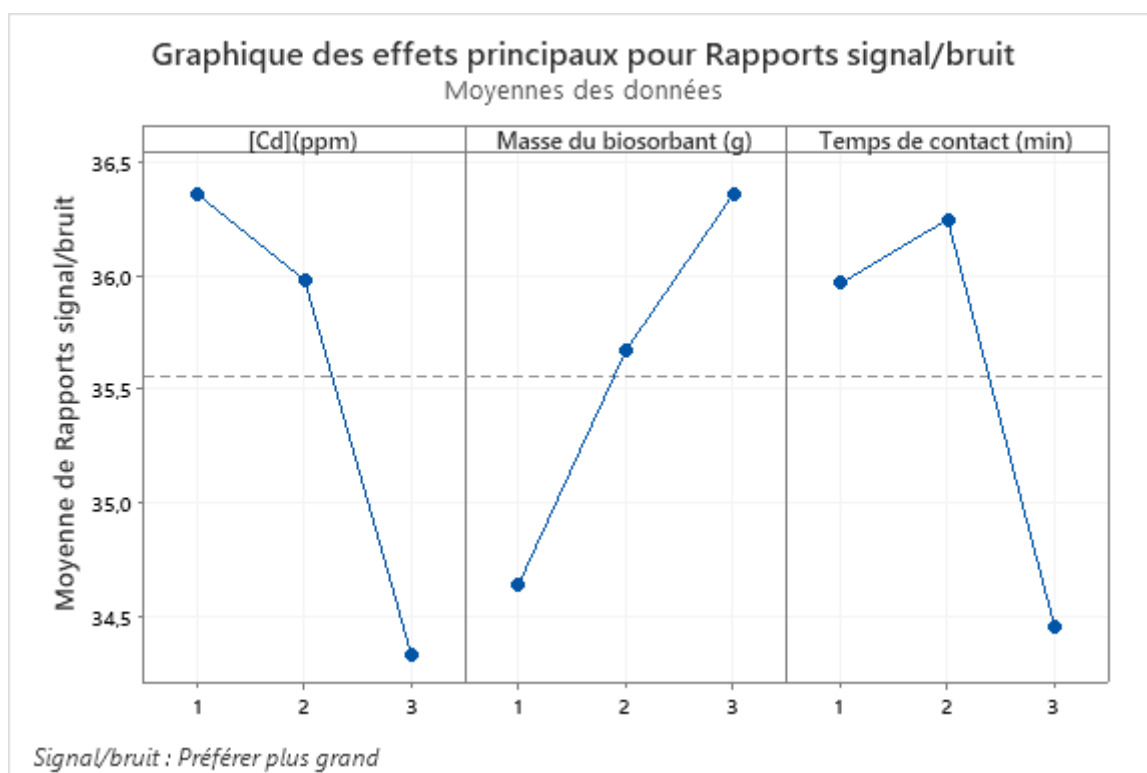


Figure III.24 : Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du Cd (II) par les pins de cyprès

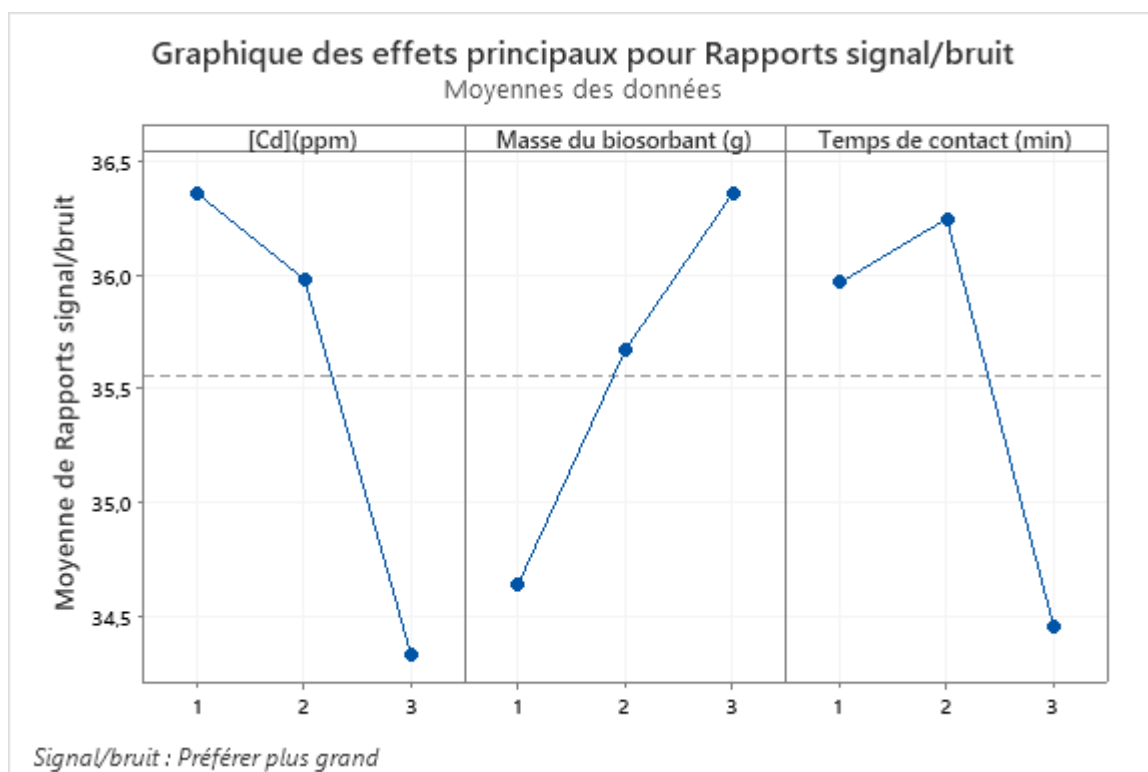


Figure III.25 : Graphiques des rendements moyens d'adsorption du Cd (II) par les pins de cyprès

Les segments des rapports S/N et les rendements moyens d'extraction du Cd (II) défini par le facteur concentration diminuent lorsqu'on passe du niveau 1 au niveau 3 (Le rendement diminue). La masse de biosorbant fait augmenter le rendement d'extraction lorsqu'on augmente sa quantité (de 0,05 g à 0,15 g). Contrairement au paramètre Temps qui fait augmenter le rendement d'extraction du niveau 1 au niveau 2 puis diminue en passant du niveau 2 au niveau 3 qui peut être dû au relargage du cadmium après 15 min.

III.7.3 Analyse de la variance des résultats

Pour déterminer l'influence des facteurs étudiés, une analyse de variance a été réalisée par Minitab 19 (Version d'essai). Les résultats sont présentés dans le Tableau III.11.

Tableau III.13 : Analyse de la variance (méthode de Taguchi) pour l'élimination du plomb par les PC

Source	DL	Contribution (%)
[Pb] (ppm)	2	45,12
pH	2	26,23

Granulométrie (mm)	2	25,86
Erreur	2	2,79
Total	8	100,00

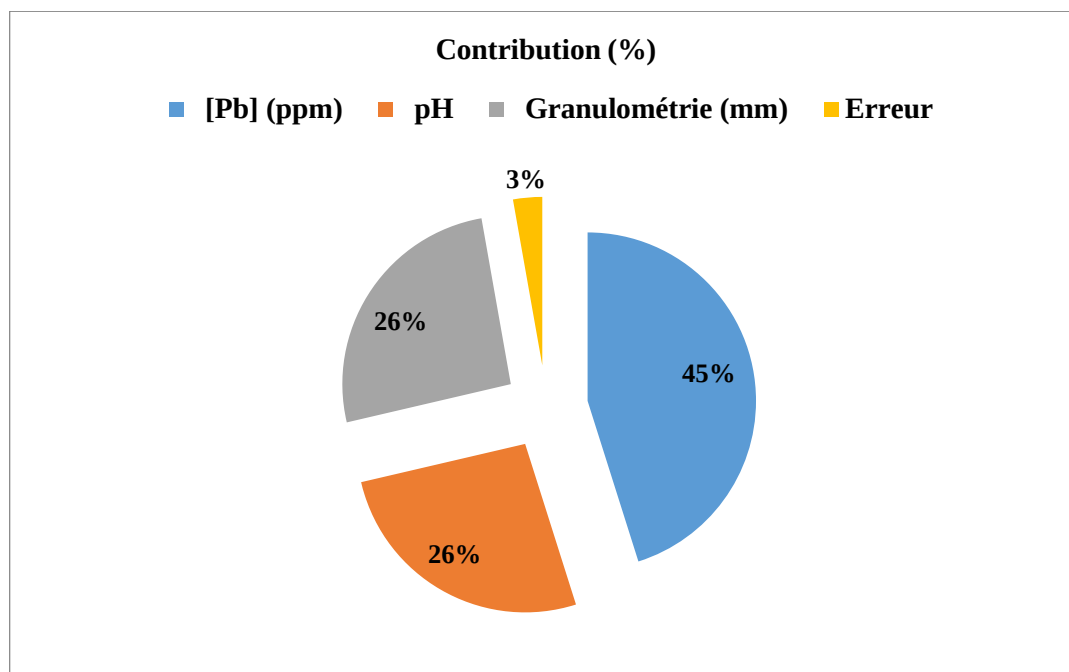


Figure III.22 : Contribution des différents paramètres sur l'adsorption du plomb sur les pins de cyprès

Tableau III.14 : Analyse de la Variance (méthode de Taguchi) pour l'élimination du cadmium par les PC

Paramètres	DL	Contribution (%)
[Cd](ppm)	2	30,56
Masse du biosorbant (g)	2	19,07
Temps de contact (min)	2	24,12
Erreur	2	26,25
Total	8	100,00

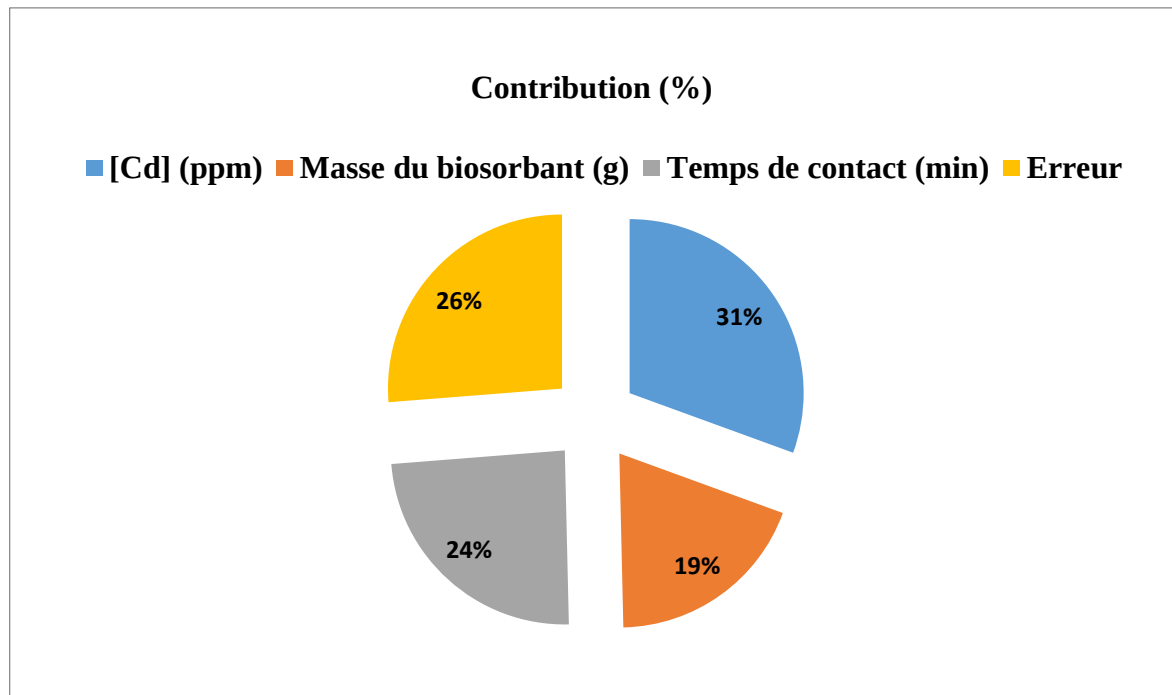


Figure III.23 : Contribution des différents paramètres sur l'adsorption du cadmium sur les pins de cyprès

Le classement des paramètres par ordre décroissant de leur pourcentage de contribution sur le processus d'adsorption du plomb et du cadmium respectivement est :

- ✓ [Pb] (ppm) > pH > Granulométrie (mm) ;
- ✓ [Cd] (ppm) > temps de contact (min) > Masse du biosorbant (g).

III.8 Conclusion

D'après tous les résultats obtenus ci-dessus, il est clair que le processus d'adsorption dépend de la nature du support utilisé et du polluant métallique considéré.

La capacité de rétention du plomb et du cadmium sur le pin cyprès a été étudiée.

L'étude de l'adsorption du plomb et du cadmium sur le biosorbant respectivement ; ont permis de préciser les différents paramètres qui ont des effets significatifs sur le rendement d'extraction.

Références bibliographiques

- [1] D. Hamane, Z. Bendjama. (2005), Adsorption de Pb(II) par la Sciure de Bois d'Eucalyptus. Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol.92.
- [2] M. Ozacar et I. Ayhan Sengil. (2005), Adsorption of metal complexe dyes from aqueous solutions by pine sawdust. Bio Resource Technology, Vol.96, p. 791–795.
- [3] Kadari Mohamed (2016), Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants, thèse de doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES, SIDI BEL ABBÈS.
- [4] S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon (2002), Removal of nickel from waeter and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins, J. Radioa.Nucl.Chem. 253, 241-245.

[5] NORDINE Narimane (2018), Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, UNIVERSITE DJILLALI LIABES, SIDI BEL ABBÈS.

[6] ALEXIS J. (1995), Pratique industrielle de la méthode Taguchi les plans d'expériences, Paris, Edition AFNOR,

[7] Maurice Pillet (2011), 4eme Edition, Savoie.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de recherche est de tester un matériau naturel « Les pins de cyprès » à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Ce matériau, de par son origine renouvelable et son caractère biodégradable, rentre dans la problématique du développement durable.

Les cinétiques d'adsorption des deux métaux par les pins cyprès à l'état natif étaient étudiées pour les différents paramètres expérimentaux à savoir : la concentration initiale des métaux à éliminer, le pH, la vitesse d'agitation, la force ionique, la température et la granulométrie. Cette étude nous a permis d'optimiser le processus d'adsorption. Les résultats obtenus nous ont permis de porter les conclusions suivantes :

➤ Le processus d'adsorption des ions Pb^{2+} par les pins cyprès est rapide, un temps de contact de 90 min est largement suffisant pour atteindre l'équilibre. Les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du plomb est maximale, sont : pH compris entre 4 et 6, granulométrie $d < 0,2$ mm, vitesse d'agitation comprise entre 0 et 100 tr/mn et à température égale à $35^{\circ}C$, la présence d'une concentration de 0,1M pour les deux sels ($NaCl$ et KNO_3) augmente le rendement et une concentration initiale en Pb (II) de 50ppm.

➤ Le processus d'adsorption des ions Cd^{2+} par les pins cyprès est plus rapide que le plomb, un temps de contact de 15 min est largement suffisant pour atteindre l'équilibre. Les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du cadmium est maximale, sont : pH compris entre 5,5 et 6 ; granulométrie $d < 0,2$ mm, vitesse d'agitation à 250 tr/mn et la température égale à $25^{\circ}C$, la force ionique : pour une concentration de 0,1M pour les deux sels ($NaCl$ et KNO_3) et la concentration est comprise entre 50-100ppm.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption du plomb et du cadmium(II) sur les pins cyprès.

➤ Il a été montré que le modèle de Langmuir est parfaitement adapté aux données expérimentales pour décrire l'adsorption du Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les pins cyprès avec des coefficients de corrélations $R^2 = 0,9816$ et $0,9773$ respectivement.

Les capacités d'adsorption maximales du Pb^{2+} et Cd^{2+} déterminées à partir du modèle de Langmuir étaient de 60,24 mg/g et 14,06mg/g respectivement.

➤ L'étude des cinétiques d'adsorption du plomb et du cadmium sur les pins cyprès a permis de préciser l'ordre des réactions. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux métaux, avec des coefficients de corrélation de $0,9996 < R^2 < 1$ pour le Pb^{2+} et $0,9994 < R^2 < 1$ pour le Cd^{2+} .

➤ L'étude thermodynamique nous a prouvé d'une part que le processus de fixation de Pb(II) sur les pins cyprès est spontané $\Delta G^\circ < 0$, exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) et que les ions de plomb restent moins ordonnés sur l'interface solide/solution ($\Delta S^\circ > 0$). D'autre part que le processus de rétention du Cd^{2+} sur le même matériau est spontané, exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), que l'ordre de distribution des molécules du cadmium sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution ($\Delta S^\circ < 0$).

➤ La modélisation par la méthode de Taguchi, nous a permis d'identifier et de classer les paramètres les plus influents sur le rendement d'extraction des métaux sur les pins de cyprès. Le classement est comme suit :

✚ [Pb] (ppm) > pH > Granulométrie (mm) ;

✚ [Cd] (ppm) > Temps de contact (min) > Masse du biosorbant (g).

Résumé :

La présence des métaux lourds tels que le plomb et le cadmium dans les eaux pose de sérieux problèmes. Ces derniers, non biodégradables, toxiques même à de très faibles concentrations. Il est donc nécessaire voire indispensable de purifier ces eaux avant même leur sortie d'usine. Pour purifier ces eaux, l'utilisation d'un adsorbant (pins de cyprès) disponible en grande quantité en Algérie, est possible. Dans le présent travail, nous sommes intéressés à traiter d'abord le biosorbant en vue de l'élimination de ces métaux lourds (cadmium et plomb) à partir de solutions aqueuses. Ce choix est motivé par un pourcentage d'élimination du polluant, plus élevé. L'étude a été effectuée en variant : temps de contact, pH du milieu, la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie, la force ionique et la concentration initiale du métal. Nous avons constaté que la cinétique de l'adsorption des deux ions métalliques est rapide. Toutefois, l'adsorption des ions du plomb sur les pins cyprès est plus efficace par rapport aux ions du cadmium.

Abstract:

The presence of heavy metals such as lead and cadmium in water poses serious problems. These metals are non-biodegradable and toxic even at very low concentrations. It is therefore necessary or even essential to purify this water before it leaves the factory. To purify these waters, the use of an adsorbent (cypress pine) available in large quantities in Algeria, is possible. In the present work, we are interested in treating first the biosorbent for the removal of these heavy metals (cadmium and lead) from aqueous solutions. This choice is motivated by a percentage of removal of the pollutant, higher. Then we start the application for the elimination of these metals. The study was carried out by varying: contact time, pH of the medium, temperature, agitation speed, granulometry, salinity and initial concentration. We found that the kinetics of adsorption of both metal ions is fast. However, the adsorption of lead ions on cypress pines is more efficient compared to cadmium ions.

ملخص:

يشكل وجود المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم في الماء مشاكل خطيرة. فهي غير قابلة للتحلل الحيوي سامة حتى بتركيزات منخفضة للغاية. لذلك من الضروري تنقية هذه المياه قبل ان تغادر المصنع. لتنقية هذه المياه يمكن استخدام مادة ماصة (أشجار الصنوبر) المتوفرة بكميات كبيرة في الجزائر. في العمل الحالي كنا مهتمين أولاً بمعالجة الامتصاص الحيوي للتخلص من هذه المعادن الثقيلة (الرصاص والكاديوم) من المحاليل المائية "هذا الاختيار مدفوع بنسبة اعلى من التخلص من الملوثات ومن ثم نبدأ في تطبيق التخلص من هذه المعادن. وقد أجريت الدراسة على اختلاف "وقت التلامس درجة الحموضة سرعة التحريض حجم الجسيمات الملوحة والتركيز الاولي. وجدنا ان حركية امتصاص ايونات الرصاص على أشجار الصنوبر يكون أكثر فاعلية ضد ايونات الكاديوم