

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. Mira - Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

En Génie des procédés

OPTION : GENIE CHIMIQUE

Thème

**Adsorption du Cuivre (II) par les billes composites
(Alginate /Coquille d'œuf)**

Présenté Par : *BELAID Kenza*

GUENANA Ryma

Prévue le 12 /10/2021

Devant le jury composé de :

M^{me} A. Hattou

MCA/ Université de Bejaia

Présidente

M^{me} K. Bouras

MCA/ Université de Bejaia

Examinatrice

M^{me} T. Belaid

MCA/ Université de Bejaia

Promotrice

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donnés l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail.

Nous adressons nos remerciements à M^r BELAID Taous qui nous a encadrés et orientés, nous le remercions pour tous ses conseils et son aide précieuse durant la réalisation de ce modeste travail.

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail : À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrais que vous sachiez que je vous aime, et que je rends louange à Dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille ;

A mes adorables frères Belkacem, Kossaila et Rayane que j'aime.

A mes chères sœurs Fahima, Djamila et chafiaa.

Mes petites nièces Céline et Mayliss, et mon neneu Assalas

A mes tantes et oncles, et à mes cousines et cousins ;

A mes très chères amis avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables : Salwa, souhila, Siham, Wafa, Nawal, Kenza, Nesrine....qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie

A mon très cher binôme Ryma avec qui j'ai le plaisir de travailler ainsi qu'à toute sa famille.

A toute la promotion 2021 et l'ensemble de mes amies de GP.

A tous ceux qui me sont chers.



Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail : À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime, et que je rends louange à Dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille ;

A mes adorables frères Hicham, Kossaila que j'aime.

A mon frère Zidane et sa femme Soraya ainsi que leurs petits Anir et Eline.

A mes tantes et oncles, et à mes cousines et cousins ;

A mes très chères amis avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables : Kahina, Lynda, Sylia, Sihem, Hassiba, Thilelli, Warda....qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie

A mon très cher binôme Kenza avec qui j'ai le plaisir de travailler ainsi qu'à toute sa famille.

A toute la promotion 2021 et l'ensemble de mes amies de GP.

A tous ceux qui me sont chers.



Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds	3
I. 1. Introduction	3
I. 2. Définition des métaux lourds	3
I. 2. 1. Les métaux essentiels	3
I. 2. 2. Les métaux toxiques	4
I. 3. Origine des métaux lourds	4
I. 4. La pollution par les métaux lourds	5
I. 5. La toxicité par les métaux lourds	6
I. 6. Effet sur l'environnement	7
I. 7. Effet sur l'homme	7
I. 8. Normes et réglementations	8
I. 8. 1. Normes Algériennes	8
I. 9. Différents métaux lourds dans la nature	9
I. 9. 1. Chrome (Cr)	9
I. 9.1. 1. Caractéristiques physico-chimiques du chrome	9
I. 9. 1. 2. Toxicité	10
I. 9. 2. Plomb (Pb)	11
I. 9. 2. 1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb	11

I. 9. 2. 2. Toxicité	12
I. 9. 3. Cadmium.....	12
I. 9. 3. 1. Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	13
I. 9. 3. 2.Toxicité	13
I. 9. 4. Le Cuivre	14
I. 9.4. 1. Caractéristique physiques et chimiques du cuivre	14
I. 9. 4. 2. L'utilisation.....	15
I. 9. 4. 3. Origine des contaminations	16
I. 9. 4. 4. Toxicité	16
I. 9. 4. 5. Effet sur la santé	16
I. 9. 4. 6. Impact sur l'environnement.....	17
I. 10. Procédés d'élimination des métaux lourds	17
I. 10. 1. Séparation par membrane	18
I. 10. 2. Extraction liquide-liquide	18
I. 10. 3. Le procédé de coagulation-floculation	19
I. 10. 4. Filtration	19
I. 10. 5. Adsorption	19
Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants	20
II. 1. Définition	20
II. 2.Types d'adsorption.....	20
II. 2.1. Adsorption Chimique (Chimisorption)	21
II. 2. 2.Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals.....	21
II. 3. Cinétique d'adsorption	23
II. 4. Mécanisme d'adsorption	23
II. 5. Paramètre influençant l'adsorption	24
a) L'adsorbant.....	24
b) L'adsorbat.....	24
c) Les conditions opératoires.....	24

II. 6. Modèle d'isotherme d'adsorption	25
II. 6. 1. Modèle de Langmuir	25
II. 6. 2. Théorie de BET (BRUNAUER, EMMET et TELLER)	27
II.6. 3. Modèle de Freundlich	28
II.7. Les adsorbants	29
II.7. 1. Définition de l'adsorbant.....	29
II.7. 2. Les adsorbants les plus utilisés	29
II.7. 2. 1. Les charbons actifs	30
II.7. 2. 2. Les silices	30
II.7. 2. 3. Les zéolithes.....	30
II.7. 2. 4. Les alumines activées.....	30
II.7. 2. 5. Les résines organiques commerciales	31
II.7. 3. Les biosorbants.....	31
II.7. 3. 1. Définition et origine	31
II.7. 3. 2. Classification des biosorbants	31
II.7. 3. 2. 1. Biosorbants d'origine aquatique	32
II.7. 3. 2. 2. Biosorbants d'origine agro-industrielle	32
II.7. 3. 3. Quelques exemples de bioadsorption.....	32
II.7. 3. 3. 1. La coquille d'amande.....	32
II.7. 3. 3. 2. Les noyaux des dattes.....	32
II.7. 3. 3. 3. La caroube.....	33
II.7. 3. 3. 4. Le gland.....	34
II.7.3 .3 . 5. les coquilles d'œufs.....	34
Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes d'analyses	37
III.1. Introduction	37
III. 2. Produits utilisés.....	37
a) Alginate de sodium.....	37

b) La coquille d'oeuf	38
III. 3. Préparation des solutions échantillons	40
III. 3. 1. Préparation de la solution mère du Cu²⁺ à 100ppm	40
III. 3. 2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage	40
III. 4. Préparation de l'adsorbant	42
III. 4. 1. Le lavage	42
III. 4. 2. Le séchage	42
III. 4. 3. Le broyage	42
III. 4. 4. Le tamisage	42
III. 4. 5. Synthèse des billes composite Alginate / coquille d'œuf	43
III. 4. 6. La fabrication de charbon actif à partir de la coquille d'œuf	44
III. 4. 6. 1. L'activation chimique	46
III. 4. 6. 2. La Carbonisation	46
III. 5. Adsorption du cuivre	47
III. 5. 1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q _t)	47
III. 5. 2. Détermination du pourcentage d'adsorption du cuivre (%E)	48
III. 6. Méthodes d'analyses	48
III. 6. 1. Spectrophotométrie d'absorption atomique	48
III. 6. 2. La spectroscopie Infrarouge	50
Chapitre IV: Résultats et discussions	51
IV. 1. Introduction	51
IV. 2. Caractérisation physique-chimique des billes composites alginate/coquille d'œuf	51
IV. 2. 1. Morphologie des billes	51
IV. 3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	51
IV. 3. 1. Spectre IR-TF de la poudre de la coquille d'œuf	52
IV. 3. 2. Spectres IR-TF de l'alginate de sodium	52

IV. 3. 3. Spectre IR-TF du charbon actif à base de la coquille d'œuf.....	54
IV. 3. 4. Spectre IR-TF des billes composites Alginate de sodium/Coquille	55
IV. 3. 5. Spectre IR-TF de (Charbon Actif / l'Alginate de Sodium).....	56
IV. 4. pH au point de charge nulle (pH_{PCN})	57
IV. 5. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du cuivre (II)	58
IV. 5.1. Influence du temps de contact.....	58
IV. 5. 2. Influence de pH sur l'adsorption.....	59
IV. 5. 3. Influence de la masse du support	61
IV. 5. 4. Influence de la concentration de l'acide nitrique	62
IV. 5. 5. Influence de la vitesse d'agitation.....	63
IV. 5. 6. Influence de la concentration de cuivre	65
IV. 5. 7. Influence de la température.....	66
a) Calcule de l'enthalpie et de l'entropie.....	68
b) Calcule de l'enthalpie libre	68
IV. 6. Isotherme d'adsorption	70
IV. 6. 1. Type d'isotherme adsorption	70
IV. 6. 2 . Modélisation des isothermes d'adsorption	71
IV. 6. 2. 1. Modèle de Langmuir.....	71
IV. 6. 2. 2. L'isotherme de Freundlich.....	72
Conclusion générale	75

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I. 1 : Les métaux lourds.	4
Figure II. 1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption.....	20
Figure II. 2 : Schéma de l'adsorption physique.	22
Figure II. 3 : Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	23
Figure II. 4 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant	24
Figure II. 5 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	27
Figure II. 6 : Modèle d'adsorption en multicouches.....	27
Figure II. 7 : La coquille et la poudre d'amande.....	32
Figure II. 8 : les noyaux de dattes	33
Figure II. 9 : Gousses de la caroube.....	34
Figure II. 10 : Glands de chêne	34
Figure II. 11 : La coquille d'œuf.....	35
Figure III. 1 : La coquille d'œuf.	39
Figure III. 2 : Composition de la coquille d'œuf.....	39
Figure III. 3 : Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage.	41
Figure III. 4 : Courbe d'étalonnage du Cuivre.....	42
Figure III. 5 : Préparation de l'adsorbant.....	43
Figure III. 6 : Préparation des billes composite Alginate / coquille d'œuf.....	44
Figure III. 7 : Les étapes de fabrication du charbon actif.....	45
Figure III. 8 : Préparation des billes composite Alginate / charbon actif.....	46
Figure III. 9 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption (a)et les billes obtenu après adsorption(b).....	47
Figure III. 10 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisée de marque Thermo SCIENTIFIC (iCE3000 SERIES).	49

Figure III. 11: Image d'une spectrométrie infrarouge.	50
Figure IV. 1 : photographies de billes Alginate (a), composite Alginate/Coquille œuf (b), composite Alginate/Charbon Actif (c).	51
Figure IV. 2: Spectre IR-TF de la poudre de la coquille d'œuf brute.	52
Figure IV. 3: Spectres IR-TF de l'alginate de sodium.	53
Figure IV. 4: Spectre IR-TF de Charbon actif.	55
Figure IV. 5: Spectre IR-TF des billes composites Alginate de sodium/Coquille.....	56
Figure IV. 6: Spectre IR-TF du Charbon Actif / l'Alginate de Sodium.	57
Figure IV. 7 : Détermination du pH au point de charge nulle.	58
Figure IV. 8 : Evolution du rendement d'adsorption du cuivre par les coquilles d'œuf en fonction du temps de contact à différents pH _i de la phase aqueuse. m=0,2g; w=200 tr/min...	59
Figure IV. 9: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH _i . m=0,2g; [Cu(II)]=10ppm ; w = 200 tr/min; T=25°C et t=120 min	60
Figure IV.10: Variation du rendement d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. pH _i =6; [Cu ²⁺]=100ppm ; w=200tr/min ;T=25°C et t=120min	61
Figure IV. 11 : Effet de la masse des coquilles d'œuf sur le rendement d'élimination du cuivre. pH _i =6; [Cu ²⁺] =100ppm ; w=200tr/min ;T=25°C et t=120 min.....	62
Figure IV. 12: Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes concentrations de l'acide nitrique. pH _i =6 ; [Cu ²⁺]= 100ppm ; m=0,2g T=25°C ;et t=120 min.	63
Figure IV. 13: Influence de la concentration de l'acide nitrique sur l'adsorption du cuivre par les coquilles d'œufs. m=0,2g; [Cu ²⁺]=100ppm, pH=6 ; w=200tr/min ; T=25°C et t=120min	63
Figure IV. 14 : Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation. pH _i =6; [Cu ²⁺]= 100ppm; m=0,2g; T=25°C et t=120 min.	64
Figure IV. 15 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée du cuivre sur la coquille d'œuf. m=0,2g; pH _i =6; [Cu ²⁺] =100ppm T=25°C ; et t=120min	64
Figure IV. 16 : Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes concentrations du métal. pH _i =6; w=200tr/min; m=0,2g ;T=25°C et t=120min.....	66

Figure IV. 17: Effet de la concentration initiale du cuivre sur le pourcentage d'adsorption du cuivre par les billes composites. $m=0,2g$; $w=200tr/min$; $pH_i=6$; $T=25^\circ C$ et $T=25^\circ C$	66
Figure IV. 18: Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes températures. $pH_i =6$; $[Cu^{2+}] = 100ppm$; $m=0,2g$; $T=25^\circ C$ et $t=120 min$	67
Figure IV. 19: Influence de la température sur l'adsorption du cuivre par les coquilles d'œuf. $m=0,2g$; $[Cu^{2+}]=100ppm$; $pH_i=6$; $w=200tr/min$ et $t=120min$	68
Figure IV. 20: Variation du $\ln D$ en fonction de $1/T$. $m=0,2g$; $[Cu^{2+}]=100ppm$; $pH_i=6$; $w=200tr/min$ et $t=120min$	69
Figure IV. 21 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur les billes composites Alginate/ coquille d'œuf.	70
Figure IV. 22: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.	71
Figure IV. 23: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.	74

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origines des métaux lourds.....	5
Tableau I.2 : Traitement approprié à chaque métal.	7
Tableau I.3 : Principaux effets des métaux lourds.	8
Tableau I.4 : Normes de rejet Algériennes.....	9
Tableau I.5 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome	10
Tableau I.6 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	12
Tableau I.7 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	13
Tableau I.8 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre.....	15
Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	22
Tableau III.1 : Les propriétés des produits utilisés.....	37
Tableau III.2 : Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.	38
Tableau III.3 : Propriétés physicochimiques de la coquille d'œuf.....	40
Tableau III.4 : Conditions standards d'analyses des ions métalliques du cuivre par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	41
Tableau IV.1 : Les paramètres thermodynamique de la réaction d'adsorption du Cuivre (II) par les billes composites Alginate/Coquille d'œuf.	69

Liste des abréviations

CA : Charbon actif.

ALG : Alginate.

SAA : Spectrophotométrie d'adsorption atomique.

IR-TF : Infrarouge a transformée de Fourier.

BET : Brunauer,Emmet et Teller.

OMS : Organisation nationale de la santé.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution par les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le fer ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus ils sont continuellement rajoutés dans les sols et les eaux superficielle par diverses activités : en agriculture par l'application de pesticide ou dans l'industrie métallurgique ou par voie naturelle par ruissellement. Leurs concentrations ne cessent d'augmenter ; ce qui a incité l'OMS (organisation mondiale de la santé) a tiré la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels.

Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'orientent vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables [1].

Différentes techniques sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux issus en majorité des rejets industriels tels que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la coprécipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco [2], écorce de paume et bagasse de canne à sucre [3], les noyaux de pêche [4], les noyaux des dattes [5], les noyaux d'olives [6], les coquilles d'amande, le chitosane [7] et la coquille d'œuf [8], pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

Cette étude est une contribution à la valorisation de la poudre de la coquille d'œuf pour l'élimination des ions de cuivre à partir de solutions synthétiques par le procédé d'adsorption. L'efficacité de cet adsorbant dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Ses particules finement divisés engendrent des difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème tout en conservant leurs propriétés d'adsorption. Après usage et saturation, les billes peuvent être récupérées par une simple séparation.

L'alginate est un des polymères qui a fait l'objet de nombreuses études, en raison de sa grande capacité à fixer une large gamme de polluants métalliques en solutions aqueuses. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les billes composites adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans le procédé d'adsorption.

Cette étude comporte trois grandes parties : synthèse bibliographique, matériels et méthodes et résultats et discussion.

La synthèse bibliographique, agencée en deux chapitres, est dédiée aux métaux lourds et à l'environnement, aux procédés d'élimination des métaux lourds, aux généralités sur l'adsorption et les adsorbants.

La deuxième partie comprend la méthodologie adoptée pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du métal choisi des solutions synthétiques. Les méthodes analytiques sont aussi mentionnées.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du cuivre (II) par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le cuivre en solution. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du Cu^{2+} et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir. Enfin, nous avons effectué l'étude thermodynamiques afin de déterminer la nature de la réaction d'adsorption du cuivre endothermique ou exothermique.

Cette étude est complétée par une conclusion générale, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX
LOURDS

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I.1. Introduction

La pollution par les métaux lourds des environnements aquatiques est l'un des problèmes auxquels doit faire face la société actuelle. Ces métaux entrent dans les systèmes aquatiques par les effluents industriels et urbains. Ces métaux tendent à s'accumuler dans les sédiments et à se concentrer dans les chaînes alimentaires aquatiques. Leurs accumulations et leurs transferts constituent donc un risque pour la santé humaine, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble. Les sources de la contamination se classent en trois catégories : les activités urbaines, les déchets industriels et les fertilisants [9].

I.2. Définition des métaux lourds

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'y a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6), d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique [10].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme [10] :

- ✓ tout métal ayant une densité supérieure à 5 ;
- ✓ tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) ;
- ✓ tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

I.2.1. Les métaux essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [11]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [12].

I.2.2. Les métaux toxiques : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [13].

Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb, silicium, le nickel, germanium, l'actinium, polonium et le mercure. Ils ont en commun les propriétés suivantes [14] :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure.
- Aspect brillant.
- Importante malléabilité.
- Electrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.



Figure I.1 : Les métaux lourds.

I.3.Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphérique, etc. Dans le (tableau I.1) nous avons récapitulé l'origine de certains d'entre eux [15].

Tableau I.1 : Origines des métaux lourds.

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues urbaines et industrielles	(1)	(2)
Cadmium (Cd)	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		★
Cuivre (Cu)	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvano plastique.	★	★
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	★	★
Nickel (Ni)	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.		★
Mercure (Hg)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		★
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	★	★
Plomb (Pb)	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)		★

(1) : Oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil.

(2) : Élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

I.4.La pollution par les métaux lourds

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies en raison de procédés industriels tels que le processus de raffinage du pétrole et le développement de nouvelles technologies dans ce domaine [16], les installations de placage de métaux, l'exploitation minière, les tanneries, les centrales nucléaires, les engrais et la production des batteries [17]. Les métaux lourds, tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et

Zn^{2+} sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation [18]. Le plomb, par exemple, à toute concentration peut causer des dommages aux reins, de l'hypertension, des tumeurs, etc. Le plomb dans les eaux usées de la raffinerie à une quantité de 0,1 mg /L peut provoquer une intoxication chronique si l'eau est utilisée en continu. Les métaux toxiques dans les eaux usées, suite à l'exposition ou à l'ingestion peuvent trouver le chemin dans le corps, où ils agissent à travers un ou plusieurs des mécanismes suivants : (a) l'inhibition des activités enzymatiques, (b) des attaques sur la membrane cellulaire, ou (c) une interférence avec les cations métaboliques [9]. Le problème majeur des métaux lourds, c'est qu'ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés ni détruits, mais peuvent être bioamplifiés par les organismes aquatiques [10].

I.5. La toxicité par les métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

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

- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes. Pour chaque métal le type de traitement approprié est donné dans le tableau ci-dessous [19] :

Tableau I.2 : Traitement approprié à chaque métal.

	Mg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	Va
Préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	*
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeur d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

(-) : Pas d'effet

(*) : Peu d'effet

(**) : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur

(***) : Excellent

I.6.Effet sur l'environnement

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans les transformations de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a généralement, un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants. Cependant, au-delà d'un seuil maximum, ils inhibent la croissance et le développement et peuvent même être toxique [20].

I.7.Effet sur l'homme

Pour résumer, au niveau de la toxicité, tous les métaux lourds se ressemblent, les différents dangers de ces derniers sont cités comme suit [21] :

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels ;
- Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries ;
- Ils changent le code génétique ;
- Ils produisent des radicaux libres ;

- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification ;
- Ils endommagent les cellules nerveuses ;
- Ils causent des allergies.

Tableau I. 3 : Principaux effets des métaux lourds.

Elément	Effets
Plomb	Troubles du système nerveux, affecte le foie et les reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Zinc	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie
Cuivre	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés

I.8. Normes et réglementations

Les effets négatifs de métaux lourds sur l'homme et l'environnement ont poussé les pouvoirs publics à instaurer des normes et des réglementations à respecter concernant les rejets de métaux lourds et ceux dans le but de préserver la santé humaine et l'environnement.

I.8.1. Normes Algériennes

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C à un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5.

Tableau I.4 : Normes de rejet Algériennes.

Eléments	Valeurs maximales (mg/L)
CN	0,1
Al	5
Cd	0,2
Cr ⁺³	3
Cr ⁺⁶	0,1
Fe	5
Mn	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0,5

I.9. Différents métaux lourds dans la nature

I.9.1. Chrome (Cr)

Le chrome est un métal d'origine naturelle très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes [22]. Il existe sous deux formes : trivalent ou Cr(III) et hexavalent ou Cr(VI). La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 où il se trouve sous la forme trivalente. La dénomination du nom chrome vient du mot grec « chroma » qui signifie couleur et qui lui a été alors attribué pour la grande diversité des couleurs éclatantes de ses composés [23].

I.9.1.1. Caractéristiques physico-chimiques du chrome [24]

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI_B). Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant

Cr(I), Cr(II), Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO₃ concentré ou dilué.

Tableau I.5 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome [25].

Paramètres		Valeurs
Symbole chimique		Cr
Aspect		Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique		51,996 g/mol
Numéro atomique		24
Point de fusion		1857°C
Point d'ébullition		2672°C
Masse volumique		7,19g.cm ⁻³ à 20°C
Isotopes stables	50	04,31%
	52	83,76 %
	53	09,55%
	54	02,38%
Minerai d'origine		La Chromite : minerai de fer et de Chrome
Energie de première ionisation		651,1 kJ mol ⁻¹

I.9.1.2.Toxicité

Les formes trivalentes (Cr (III)) et hexavalent (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore [26]. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons [27]. Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents.

Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85% et de 5 à 30% pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [28].

I.9.2. Plomb (Pb)

Le plomb est un élément chimique métallique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb, rarement disponible à l'état natif, le Plomb est très souvent associé au Zinc dans les minerais. Ce métal est dense paradoxal, d'une couleur grise argentée, mou, malléable, flexible et facile à laminier, il se ternit à l'eau, facile à tréfiler tant qu'il est sous forme de gros fils [29]. Le Plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules [30].

I.9.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Le plomb est un solide brillant. Frotté entre les mains, il leur communique une odeur sensible. C'est l'un des métaux les plus mous, sans sonorité et il est rayé par presque tous les autres corps, même par les ongles on peut s'en servir pour tracer des caractères sur le papier, très malléable. Sa ténacité est peu considérable. Après le mercure, le potassium, le sodium, l'étain et le bismuth, c'est le métal le plus fusible, sa fusion a lieu vers 327°C de température [31]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau suivant [31-32] :

Tableau I.6 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Isotopes	4
Energie de première ionisation	715,4 kJ mol ⁻¹
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154nm
Rayon ionique	0,132nm (+II); 0,084nm (+IV)

I.9.2.2. Toxicité

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [33].

I.9.3. Cadmium

Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – cadmium, le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes. Il se ternit lentement en atmosphère sèche. Frotté entre les mains, il laisse une trace plus ou moins noire. Sa vapeur a une couleur jaune-orange [34]. Le cadmium dans l'environnement ne se trouve pas à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est-à-dire +II. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure

de cadmium et le sulfure de cadmium [35]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont données dans le (tableau I.7).

I.9.3.1. Caractéristiques physico-chimiques du cadmium [36]

Le cadmium est un élément chimique qui appartient à la famille des métaux lourds. Il est un métal bleuté, mou et malléable, il présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne ductibilité électrique. A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium sous l'état métallique (degré 0) [37]. Dans l'eau, Le cadmium se trouve sous différentes formes : composés solubles ; matières colloïdales ; matières en suspension.

Tableau I.7 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium [38].

Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	320,9°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154nm
Rayon ionique	0,097nm (+II)
Energie de première ionisation	866 kJ mol ⁻¹

I.9.3.2. Toxicité

On identifie le cadmium comme un polluant extrêmement toxique [39]. Quelle que soit son origine, le cadmium présent dans le sol ne se décompose ni par voie chimique, ni par voie biologique. Il est accumulé dans les strates superficielles des sols et peut être entraîné par les eaux de ruissellement pour atteindre les nappes phréatiques profondes. Dans le cas d'une accumulation du cadmium dans les strates superficielles des sols, il peut être absorbé par les plantes, ce qui représente un problème majeur pour la santé humaine.

L'absorption digestive du cadmium est faible (environ 5 à 10 %). Après passage de la barrière intestinale, le cadmium se trouve dans le sang où il est rapidement distribué dans le foie et les reins et dans une moindre mesure dans le pancréas et la rate. Sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec les aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [39]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux.

I.9.4. Le Cuivre

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

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [40].

I.9.4.1. Caractéristiques physiques et chimiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. C'est un métal de couleur rougeâtre. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de $63,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il possède une haute conductivité thermique et électrique, à température ambiante. Le cuivre résiste à la corrosion de l'air et de l'eau. Mais il est attaqué par les acides [41].

Les modèles pour les eaux naturelles montrent que le cuivre est sous forme de Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 (figure I.2). Entre pH 7 et 8, il se trouve sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}(\text{CO})_3$. À pH au-dessus de 8, il y a formation du complexe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [41].

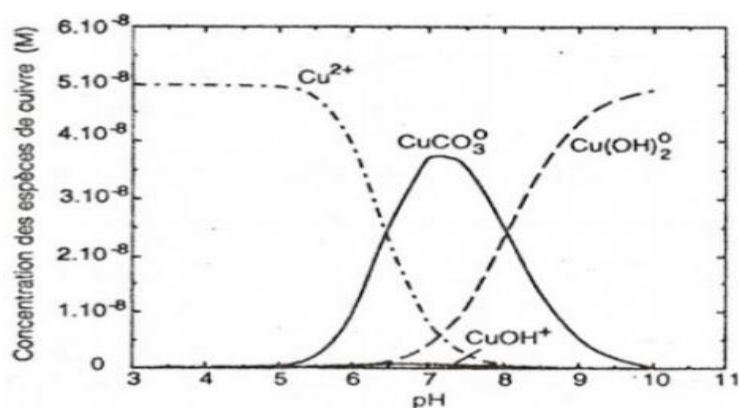


Figure I.2 : Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles [41].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.8 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre.

Paramètres	Valeurs
Nombre atomique	29
Masse atomique	63,546g/mol
Masse volumique	8,9g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	1084,62°C
Point d'ébullition	2595°C
Etat physique	Solide
Isotope	⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu
Etat d'oxydation	+1, +2, +3
Energie de première ionisation	743,5 kJ mol ⁻¹
Rayon atomique (Van der Waals)	0,128nm
Rayon ionique	0,096nm (+I), 0,069nm (+III)

I.9.4.2. L'utilisation

Le cuivre est le deuxième élément le plus utilisé, après le fer [42]. Du fait de la grande conductivité métallique, le cuivre est utilisé pour la production de fil électrique et dans la

fabrication d'alliages comme le laiton et le bronze. Ses vertus bactéricides et antifongiques et sa résistance à la corrosion justifient son utilisation dans les tuyaux et d'appareillages de plomberie. Il est utilisé dans la fabrication des peintures marines, des ustensiles de cuisine et dans les préparations de pesticides comme fongicide et comme agent antimicrobien [42-43].

I.9.4.3. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [40].

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

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière ; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100mg/L) [44-45].

I.9.4.4. Toxicité

Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel). Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs [46].

I.9.4.5. Effet sur la santé

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes chaque jour en mangeant, buvant et

respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car c'est un élément essentiel à la santé, le corps humain en contient 100 mg, derrière le fer (2,5 à 4g) et le zinc (2g) [41]. La dose quotidienne recommandée est de 1,5 à 3mg. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en cuivre sont exposés à des niveaux de cuivre plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [47].

I.9.4.6. Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation, c'est pour cela qu'il se retrouve de plus en plus dans l'environnement.

Il peut être relâché par sources naturelles (poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttelettes d'eau de mer) et par des activités humaines (l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et production fertilisants aux phosphates).

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

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre [48].

I.10. Procédés d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux on fait appel à des procédés comme :

- L'adsorption ;

- La séparation par membrane ;
- Extraction liquide-liquide ;
- La coagulation-floculation ;
- La filtration.

I.10.1.Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours de ces dernières années, on peut citer les procédés membranaires. Ces derniers sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. Pour ce faire, des membranes (barrières minces) de perméabilité sélective sont utilisées, qui sous l'effet d'une force laissent passer sélectivement des substances entre les deux milieux qu'elles séparent. Cette force peut être un gradient de concentration, de pression, ou de potentiel électrique. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retenta alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques d'opération.

Les procédés membranaires ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel.

Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant Cd^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} et Pb^{2+} [49].

I.10.2.Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode physico-chimique permettant la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée sur le transfert sélectif d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et d'un composé organique appelé extractant [50].

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- ✓ Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers l'extractant.
- ✓ Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces telle qu'une force centrifuge, champ électrique...etc.

I.10.3.Le procédé de coagulation-floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques (Il facilite l'élimination des matières en suspension et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [51]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions flocculables des matières organiques et de certains métaux lourds [52-53].

I.10.4.Filtration

La filtration est un procédé physique destinée à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le passer à travers un milieu poreux. La filtration peut être accomplie comme traitement tertiaire d'une eau brute, comme traitement secondaire d'une eau usée ou comme unique traitement si on parle d'une filtration transmembranaire. Les filtres les plus communs dans les stations traitement d'eau sont les filtres au sable et à l'antracite [54].

I.10.5.Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [55].

CHAPITRE II :

LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION ET

LES ADSORBANTS

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants**II. 1. Définition**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc. [56].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ces adsorbants sont soit de nature organique, soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice...etc. [57].

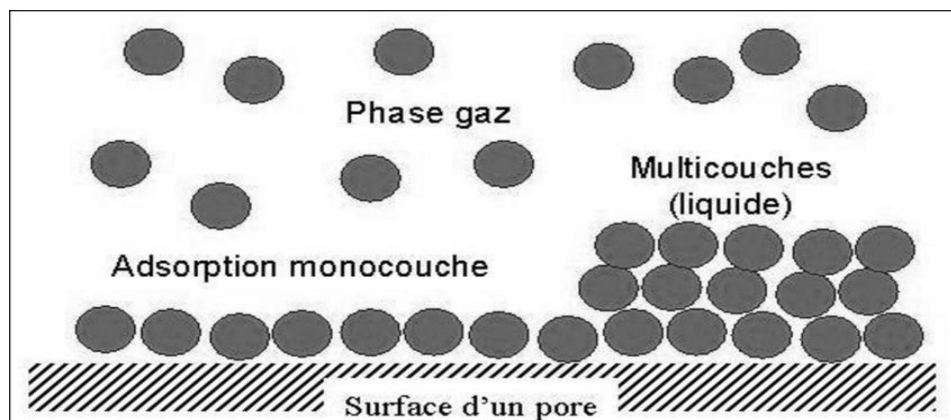


Figure II. 1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption [58].

II. 2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption:

II. 2. 1. Adsorption Chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique [59].
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

L'adsorption chimique se fait en une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbé et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

II. 2. 2. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces de Van der Waals (Figure II. 2). On parle alors d'une adsorption non spécifique, avec possibilité d'adsorption en plusieurs couches [60]. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est réversible. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 KJ/mole [61]. Le (tableau II.1) résume les différences entre la physisorption et la chimisorption.

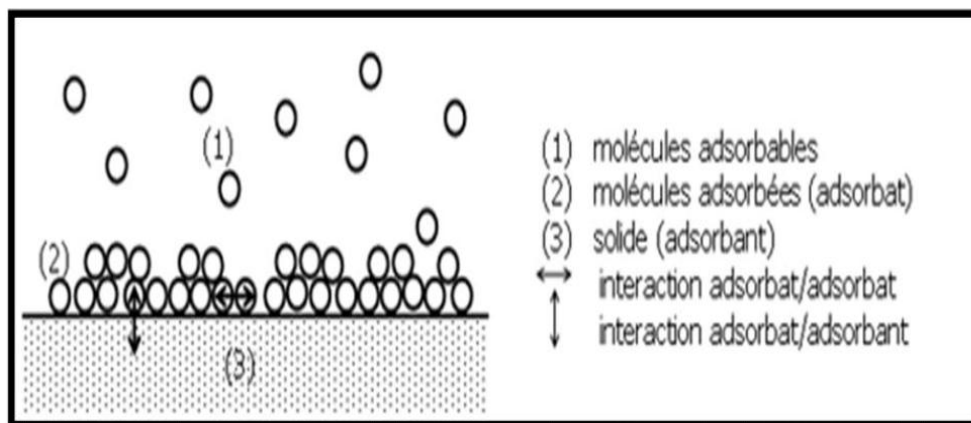


Figure II. 2 : Schéma de l'adsorption physique.

Tableau II. 1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [62-63].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison adsorbant – adsorbat	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement basse	Plus élevée
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mol	Supérieure à 10 kcal/mol
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Importance	Détermination de : La surface spécifique La taille des pores	Déterminer la surface des centres actifs Expliquer la cinétique des réactions en surface

II. 3. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption [64], représenté par la (figure II. 3) :

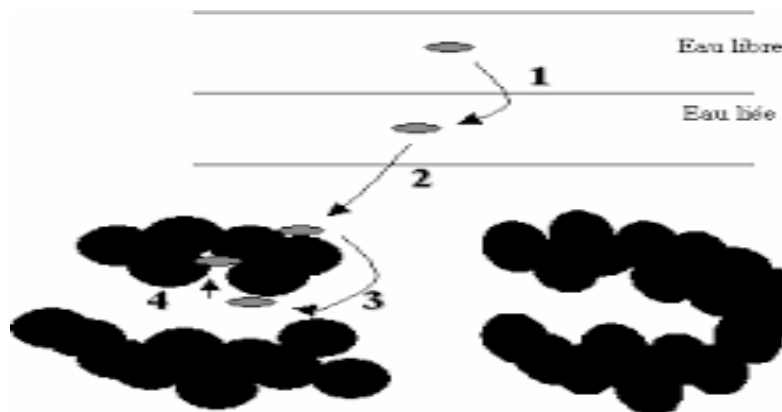


Figure II. 3 : Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [65].

Étape n°1 : Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne (étape très rapide).

Étape n°2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (étape rapide).

Étape n°3 : Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (étape lente).

Étape n°4 : Adsorption dans un micropore (étape très rapide) [66].

II. 4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes (figure II.3), intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [67].

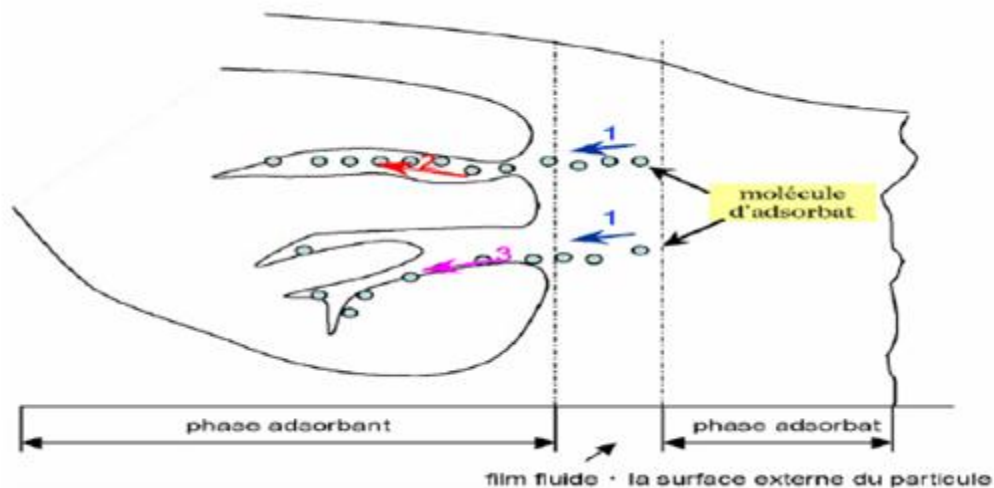


Figure II. 4 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [68].

II. 5. Paramètre influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [69] :

a) L'adsorbant

- La texture (surface spécifique et distribution des pores), dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

b) L'adsorbat

- Sa taille moléculaire ;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité.

c) Les conditions opératoires

- pH de la solution ;

- La concentration en adsorbat et en adsorbant ;
- Forces ioniques ;
- Température de contact adsorbat-adsorbant ;
- Vitesse d'agitation.

II. 6. Modèle d'isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

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_e . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{II. 1})$$

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).

II. 6. 1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [70] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II. 2})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b = \alpha e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg) [71]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [72] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (II.3)$$

- Selon la représentation de Weber [73] (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (II.4)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- ✓ L'existence de sites définis d'adsorption ;
- ✓ Une et une seule entité adsorbée par site ;
- ✓ Une énergie d'adsorption constante ;
- ✓ L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure II. 5).

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [74] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (II.5)$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C₀ : concentration initiale (mg/L)

Lorsque **R_L** est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque **R_L = 1**, défavorable pour **R_L > 1** et irréversible si **R_L = 0**.

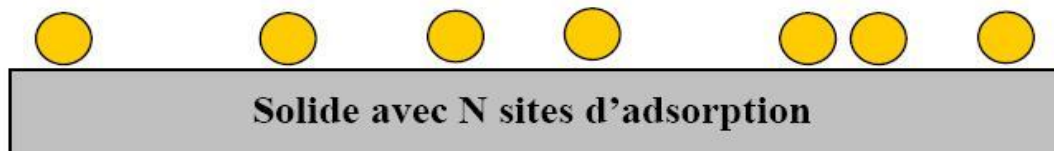


Figure II. 5 : Modèle d'adsorption en monocouche [75].

II. 6. 2. Théorie de BET (BRUNAUER, EMMET et TELLER) :

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II. 6) [75].

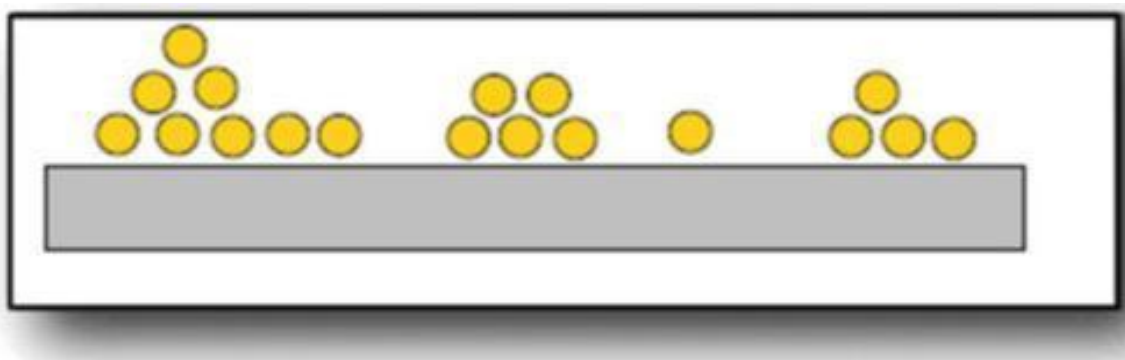


Figure II. 6 : Modèle d'adsorption en multicouches [75].

II. 6. 3. Modèle de Freundlich

Freundlich [76] avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \times C_e^{1/n} \text{ avec } n > 1 \quad (II.6)$$

$$\text{soit } \sigma = f(C_e) \quad (II.7)$$

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = K' \left(\frac{C_e}{RT} \right) \propto C_e^{\left[\left(\frac{1}{n}\right)-1\right]} \quad (II.8)$$

$$D'où \quad q_e = K_F C_e^{1/n} = \frac{X}{m} \quad (II.9)$$

K_F et n : Les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (II.10)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

D'après Halsey [77] :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (II.11)$$

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable.

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses d'adsorbant variables ; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$.

II.7. Les adsorbants

II.7.1. Définition de l'adsorbant

Un adsorbant est une substance solide et poreuse utilisée pour recueillir les molécules de soluté à partir d'un liquide ou d'un gaz. L'adsorption est souvent utilisée pour extraire les polluants en les mettant en cause à des adsorbants. Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [78-79].

II.7. 2. Les adsorbants les plus utilisés

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et ces argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants.

II.7. 2. 1. Les charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux carbonés poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [80]. Ils sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [81].

II.7. 2. 2. Les silices :

Des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m²g⁻¹. Les silices sont utilisées pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants [82].

II.7.2.3. Les zéolithes

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins de formule globale (AlO₂M, nSiO₂), contenant des cations échangeables alcalins ou alcalino-terreux et ayant des structures tridimensionnelles infinies. Leur surface spécifique est plus faible que celle des charbons actifs (~900 m²/g). Ils se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Leur appellation tamis moléculaires est due au diamètre des pores qui est de l'ordre des dimensions des molécules. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles avec des pouvoirs adsorbants très importants [83].

II.7. 2. 4. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃-0,5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g [84].

Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs.

II.7. 2. 5. Les résines organiques commerciales

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés [85].

II. 7. 3. Les biosorbants

La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour le traitement des eaux est devenue un objectif principal de plusieurs recherches. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation de ces biomatériaux ont été publiées. Parmi les biosorbants utilisés dans le traitement des eaux usées, on peut citer : les déchets agricoles, les sous-produits industriels, les coquilles, les bactéries, les cyanobactéries, les algues (microalgues et macroalgues), les levures, les champignons...etc.

II.7. 3. 1. Définition et origine

Les biosorbants (biomatériaux) sont des chaînes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande diversité de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature : la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc.... Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [86].

Ce terme biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologiques ou végétales biodégradables permettant de piéger des polluants organique ou inorganique sans transformation préalable [87].

II.7. 3. 2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II.7. 3. 2. 1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [88].

II.7. 3. 2. 2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [88].

II. 7. 3. 3. Quelques exemples de bioadsorption

II.7. 3. 3. 1. La coquille d'amande

La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui présente plus de 50 % du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs [89].



Figure II. 7 : La coquille et la poudre d'amande.

II.7. 3. 3. 2. Les noyaux des dattes

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un album en blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique, les données des travaux de recherche menés sur la composition des noyaux de certaines variétés de datte ont démontré la présence

de protéines, de glucides, de lipides, et de minéraux (K, P, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Cu). En plus, le noyau contient des acides gras [89].



Figure II. 8 : les noyaux de dattes [89].

II.7. 3. 3. 3. La caroube

La caroube est un fruit de caroubier qui pousse naturellement dans toute la région méditerranéenne (figure II.9). Elle est constituée de 40 % de sucres (glucose et saccharose), 35% d'amidon, 7% de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels minéraux. La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine [90]. Des études sont menées pour l'utilisation des déchets de la caroube comme bioadsorbant pour l'élimination de quelques colorants (violet d'éthyle, noir réactif 5) et métaux lourds (Cd^{+2} , Co^{+2}) [91-92]. D'autres chercheurs ont utilisé les déchets de caroube comme précurseur abondant, bon marché et disponible pour produire un nouveau charbon nanoporeux, par une activation chimique ZnCl_2 , pour l'élimination des colorants textiles anioniques [93].



Figure II. 9 : Gousses de la caroube [94].

II.7. 3. 3. 4. Le gland

Le gland est un fruit sec avec une cupule. Il est constitué d'une graine enveloppée par un péricarpe lisse assez dur de couleur brune (figure II.10). Il constitue une source nutritionnelle très importante pour les ruminants et la volaille.

Les déchets de gland sont des adsorbants efficaces car il contient du tanin hydrolysable. Ce dernier contient les groupes polyphénols ont une forte affinité pour les ions de métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le cobalt, le zinc, etc [95].



Figure II. 10 : Glands de chêne [96].

II.7. 3. 3. 5. Les coquilles d'œufs

Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs amniotiques. Secrétés par la glande coquillière de l'oviducte, elle est composée de carbonates de phosphates de calcium et le magnésium. Elle permet les échanges gazeux respiratoires à travers ses pores, mais limite la pénétration des microbes tout en augmentant la résistance aux chocs et à l'écrasement. Elle est également une source de minéraux pour le futur squelette de l'embryon.



Figure II. 11 : La coquille d'œuf.

Les recherches ont montré que les coquilles d'œufs et sa membrane peuvent être utilisées comme adsorbant pour le fer, le cadmium, le chrome, le plomb, l'arsenic, les colorants réactifs, les colorants cationiques, les colorants azoïques et malathion (un insecticide). Les coquilles d'œufs étaient choisies comme adsorbant en raison de leur faible coût et de facilité raisonnable de régénération [97].

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour l'application de la coquille comme des produits à valeur ajoutée.

✓ Travaux Réalisés par **Dexiang Liao et al [98]**.

Cette étude indique que le carbonate d'hydroxyapatite (CHAP) synthétisé à partir de déchets de coquille d'œuf pourrait être utilisé comme adsorbant efficace pour éliminer les ions plomb des solutions aqueuses.

Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration initiale ont été étudiés dans des expériences discontinues. L'absorption maximale des ions de plomb a été obtenue à $\text{pH} = 6$, l'équilibre d'adsorption a été établi de 60min.

✓ Travaux Réalisés par **Nuttawan Pramanpol et Nuttakan Nitayapa [99]**.

Les résultats obtenus montrent clairement que la coquille d'œuf avec sa membrane attachée est un matériau potentiellement utile pour être utilisé pour l'élimination des colorants réactifs des eaux usées industrielles.

✓ Travaux Réalisés par **Mahtab Ahmad et al [100]**.

Ils ont évalué l'efficacité des déchets de coquilles d'œufs comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des ions de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} des solutions aqueuse. Sur la base des

résultats de cette étude, la coquille d'œuf peuvent être utilisés pour l'élimination des métaux lourds à partir de solutions aqueuses.

✓ Travaux Réalisés par **Jose Valente [101]**.

Le mécanisme et la capacité de sorption de Cd(II) en solution aqueuse par l'utilisation de la coquille d'œufs a été examinée. La sorption de Cd (II) a eu lieu principalement sur la couche de calcaire de la coquille d'œuf, mais légèrement sur la membrane. Il a été démontré que la sorption de Cd (II) n'est pas réversible, et les mécanismes de sorptions ont les précipitations et l'échange d'ions. La précipitation de (Cd, Ca) CO₃ sur la surface de la coquille d'œuf a été corroborée par SEM et analyse XRD.

CHAPITRE III :

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

ET MÉTHODES D'ANALYSES

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

III. 1. Introduction

Notre étude, s'est intéressée à la préparation d'un adsorbant aussi efficace que le charbon actif commercial mais peu coûteux puisqu'il est issu d'un déchet agroalimentaire. Ce qui nous a conduits à valoriser le déchet agroalimentaire : coquilles d'œufs.

Après avoir préparé les biosorbant, nous les avons appliqués dans l'adsorption des ions métalliques du cuivre choisis comme polluant modèle afin d'évaluer l'efficacité de ces adsorbants. Le taux d'adsorption est déterminé en évaluant la concentration résiduelle du cuivre par spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA).

III. 2. Produits utilisés

Tableau III. 1 : Les propriétés des produits utilisés.

Produits	Propriétés
L'acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,18 Pureté : 35-38% Masse molaire : 36,458 g/mol
L'acide nitrique (HNO₃)	Densité : 1,325 – 1,335 Pureté : 52,5 – 54% Masse molaire : 63,01 g/mol
La soude (NaOH)	Pureté : 98% Masse molaire : 40 g/mol
Sulfate de Cuivre (CuSO₄ - 5H₂O)	Pureté : 99-100,5% Masse molaire : 249,68 g/mol

a) Alginate de sodium

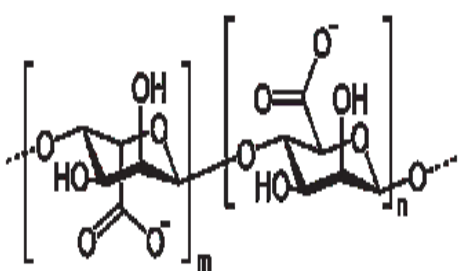
Les alginates sont une famille de polysaccharides anioniques hydrophiles naturels présents dans les algues brunes, contenant jusqu'à 40% en poids de matière sèche (l'algue contient d'autres polymères ioniques tels que le fucoïdane). Ils se présentent principalement dans la matrice intercellulaire sous forme de gel de sodium, de magnésium, de calcium et de strontium, Les proportions relatives de ces ions étant déterminées par une réaction d'équilibre d'échange avec l'eau de mer. Leur fonction principale est squelettique, donnant force et

souplesse au tissu algal. Ces polymères ont trouvé une grande utilisation industrielle en raison de leur capacité à former un gel avec des cations divalents tels que Ca^{2+} et Sr^{2+} .

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis dans les années 1930. Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [102]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique [103-104], car il possède de nombreuses propriétés intéressantes : épaississant, stabilisant, gélifiant.

L'alginate de sodium utilisé est un produit commercial, fourni par LOBA Chemie Pvt. Ltd (Inde). L'alginate de sodium à faible viscosité a été utilisé dans la synthèse des billes composites. Le (tableau III. 2) présente quelques caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.

Tableau III. 2 : Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.

	Formule	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$
	Masse molaire	198,105 g/mol
	Apparence	Poudre jaune crémeuse
	Viscosité (1% m/m à 25°C)	5,5±2,0 cps
	Métaux lourds	Max 0,003%
	Chlorure	Max 1%
	Point de fusion	>300°C
	Solubilité dans l'eau	Soluble

b) La coquille d'œuf

La coquille d'œuf est un biominéral qui protège l'embryon au cours de son développement. Elle se forme dans l'utérus des poules et est constituée majoritairement de carbonate de calcium (CaCO_3) et une faible proportion de matrice organique. La formation de la coquille requiert de grandes quantités de calcium et de bicarbonates dont le résultat de transports trans-épithéliaux importants dans l'endothélium utérin [105].



Figure III. 1 : La coquille

La coquille d'un œuf représente environ de 9-12 % de son poids total. Une membrane coquillère constituée 2 ou 3 fines couches de fibres de protéines, adhèrent à la coquille et servent de protection contre les moisissures et les bactéries.

La coquille est composée à environ 2% d'eau, 3% de protéines. La partie minérale qui représente environ 95% de la coquille est composée essentiellement de carbonate de calcium (chaque coquille d'œuf de taille moyenne contient environ 750-800 mg de calcium), de magnésium (37,3% de la masse totale de la coquille), de phosphore et de sels.

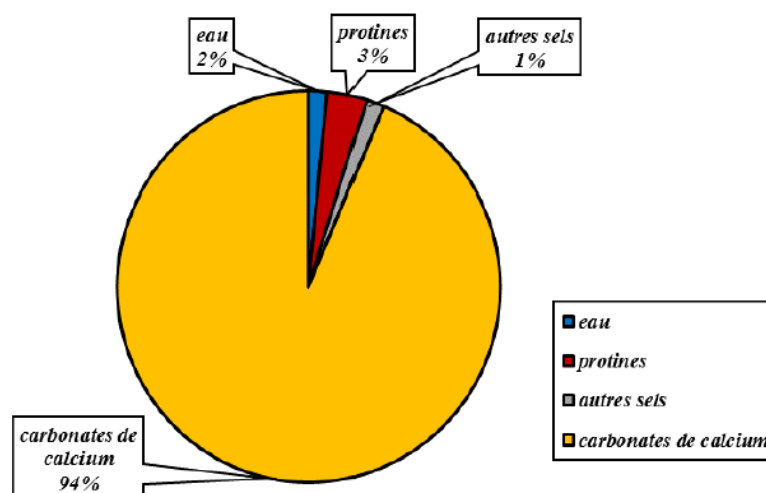


Figure III. 2 : Composition de la coquille d'œuf.

Le (tableau III.3) montre quelques autres propriétés physicochimiques des coquilles d'œufs.

Tableau III. 3 : Propriétés physicochimiques de la coquille d'œuf [106].

Paramètres	Valeurs
Densité (g/cm ³)	2,47
pH (H ₂ O)	8,3
Capacité d'échange cationique (m _{éq} /100g)	9,52
Porosité des particules (µm)	0,0162
Volume total des pores (Cm ³ /g)	0,0065
Surface spécifique BET (m ² /g)	3,23
Contenu de sels solubles (ppm)	
K	12,0
Ca	50,0
Mg	12,0
Na	21,0
La matière organique (%)	5,36
Carbone organique (%)	3,11

III. 3. Préparation des solutions échantillons

III. 3. 1. Préparation de la solution mère du Cu²⁺ à 100ppm

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 0,0391 g de sulfate de cuivre hydratée (CuSO₄ · 5H₂O). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis le volume est complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

III. 3. 2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage

Les gammes d'étalonnage (0,5-12ppm) sont préparées à partir de solution mère (100ppm). La solution standard du métal utilisé est le sulfate de cuivre de formule chimique CuSO₄ · 5H₂O.

Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{III. 1})$$

C_1 : La concentration de la solution mère (ppm).

V_1 : Le volume prélevé de la solution mère (ml).

C_2 : La concentration de la solution étalon (ppm).

V_2 : Le volume de la solution étalon (ml).



Figure III. 3 : Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage.

Il est nécessaire de vérifier régulièrement les courbes d'étalonnage en effectuant de nouvelles mesures avec les solutions étalons et d'aspirer l'eau distillée entre chaque mesure. On mesure l'absorbance en fonction de la concentration et on trace la courbe $\text{Abs} = f(C)$ qui doit être linéaire.

Tableau III. 4 : Conditions standards d'analyses des ions métalliques du cuivre par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

	longueur d'onde (nm)	Flamme	Sensibilité (ppm)
Cu^{2+}	324,8	Air/acétylène	0,05

La courbe d'étalonnage est représentée dans la (figure III. 4).

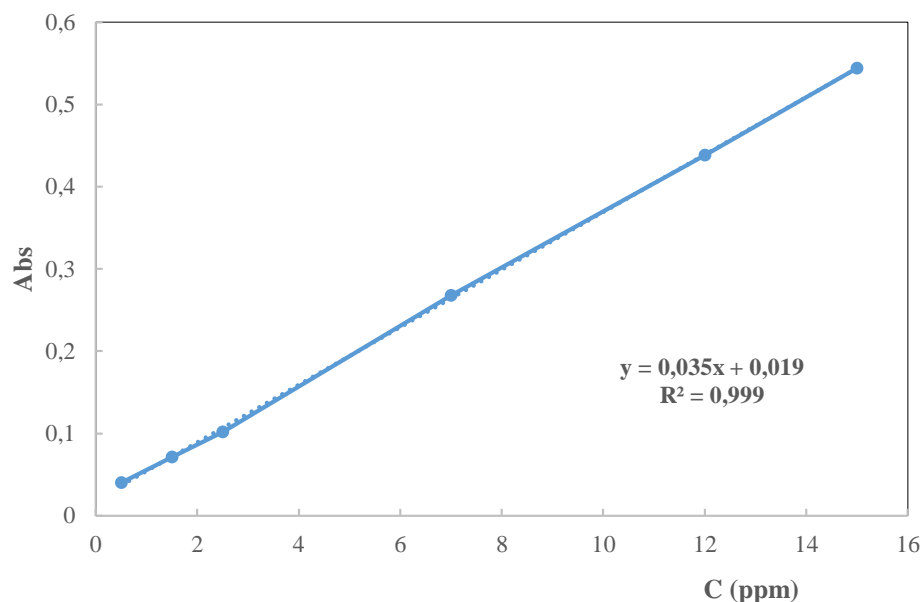


Figure III. 4 : Courbe d'étalonnage du Cuivre.

III. 4. Préparation de l'adsorbant

Le mélange des coquilles d'œuf (marron et blanc) est la matière première utilisée dans cette étude, la préparation de ces matières premières comprend les étapes suivantes :

III. 4. 1. Le lavage : La coquille d'œuf a été lavée avec de l'eau chaude plusieurs fois afin d'éliminer les particules et séparer la membrane de la coquille. Après la séparation, le rinçage a été effectué par mise en contact des coquilles obtenues avec une quantité d'eau distillée puis filtré.

III. 4. 2. Le séchage : Avant leur utilisation, le séchage des coquilles d'œufs ont été réalisés à l'étuve à 50°C pendant 24 h.

III. 4. 3. Le broyage : Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille.

III.4. 4. Le tamisage : Pour avoir une granulométrie adéquate, nous avons utilisés des tamis avec une perforation de (1 à 0,12 mm) de diamètre. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

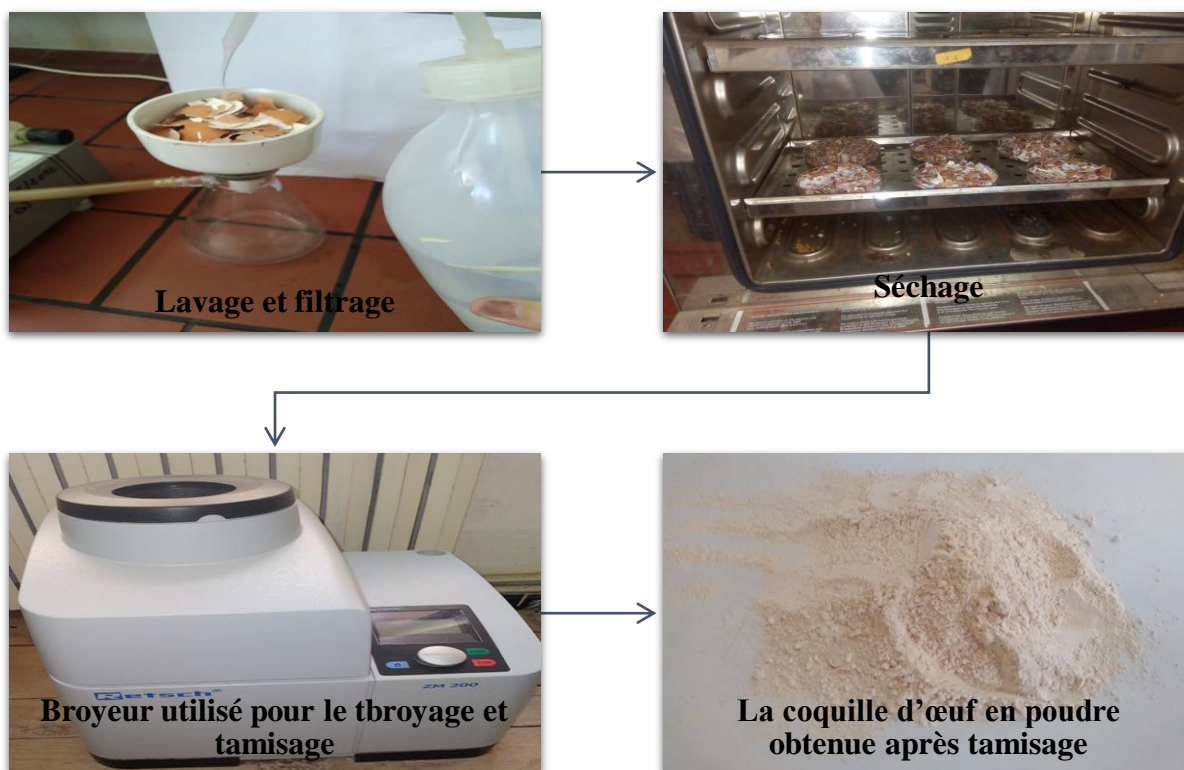


Figure III. 5 : Préparation de l'adsorbant.

III. 4. 5. Synthèse des billes composite Alginate / coquille d'œuf

Les billes composites alginate/coquille d'œuf ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium [107]. On verse progressivement 0,5g d'alginate de sodium (ALG) dans 25mL d'eau distillé sous agitation pendant 30 minutes afin d'obtenir un gel bien homogène. On arrête l'agitation quelques minutes afin de chasser les bulles d'air de la solution, à la fin on obtient une solution visqueuse. Une deuxième étape concerne de verser (1g a 4g) de la poudre de coquille d'œuf. Cette dernière est ajoutée progressivement dans la solution d'alginate de sodium sous une agitation magnétique vigoureuse pendant 1h jusqu'à ce qu'elle soit homogène. La solution ALG/poudre de coquille d'œuf est introduite dans une seringue qui est associée à un appareil qui pousse la solution à sortir à travers une aiguille afin de former des gouttelettes. Ces dernières tombent dans 100 ml d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à 0,1mol/l. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique.

Le mélange (billes d'alginate avec la coquille) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24h, durée largement suffisante pour une gélification complète.

Après maturation, les billes sont filtrées et lavées avec de l'eau distillé à travers un tamis pour éliminer les ions Ca^{2+} en excès se trouvant à leur surface, ensuite les billes sont séchées dans l'étuve pendant un temps suffisant. Enfin, nous obtenons des billes composites.

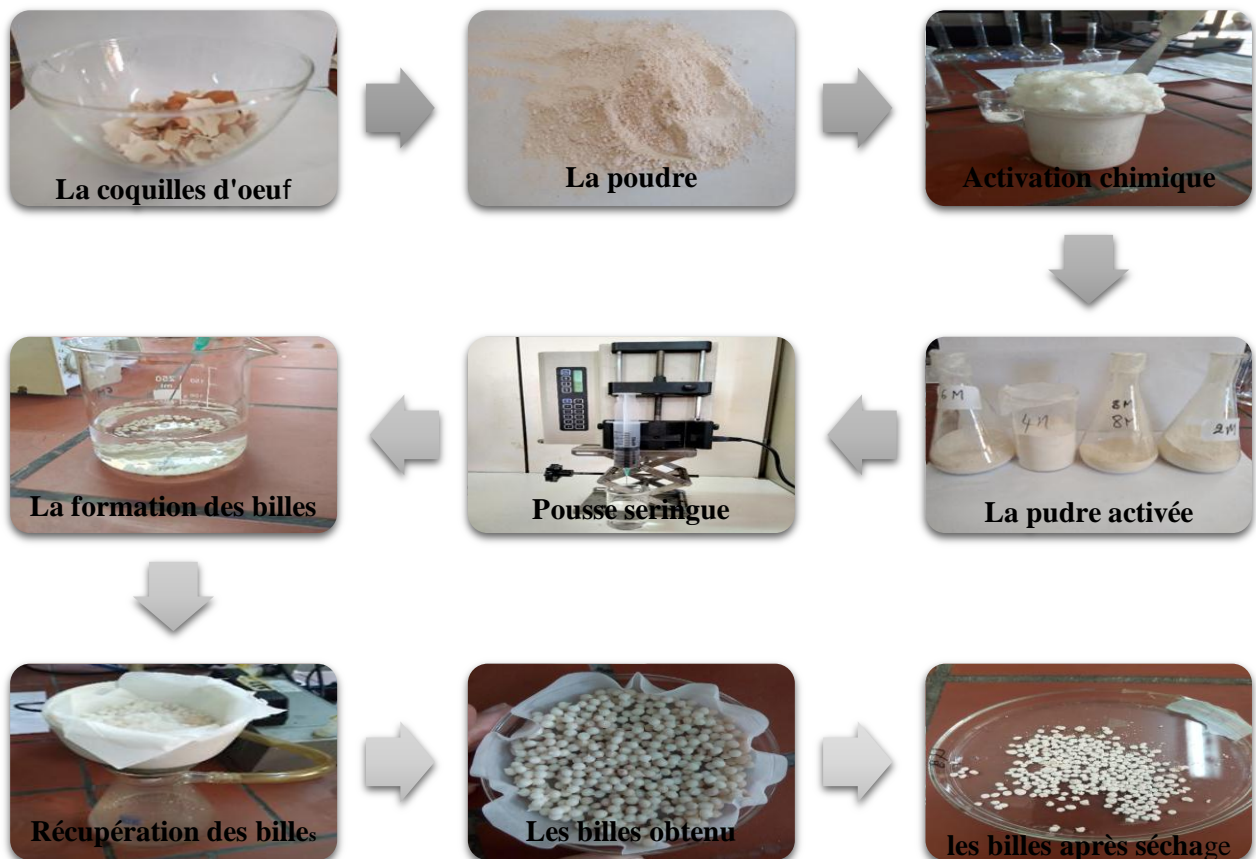


Figure III. 6 : Préparation des billes composite Alginate / coquille d'œuf.

III. 4. 6. La fabrication de charbon actif à partir de la coquille d'œuf

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.7). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation chimique dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le

procédé de fabrication du charbon actif. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme ci-dessous :

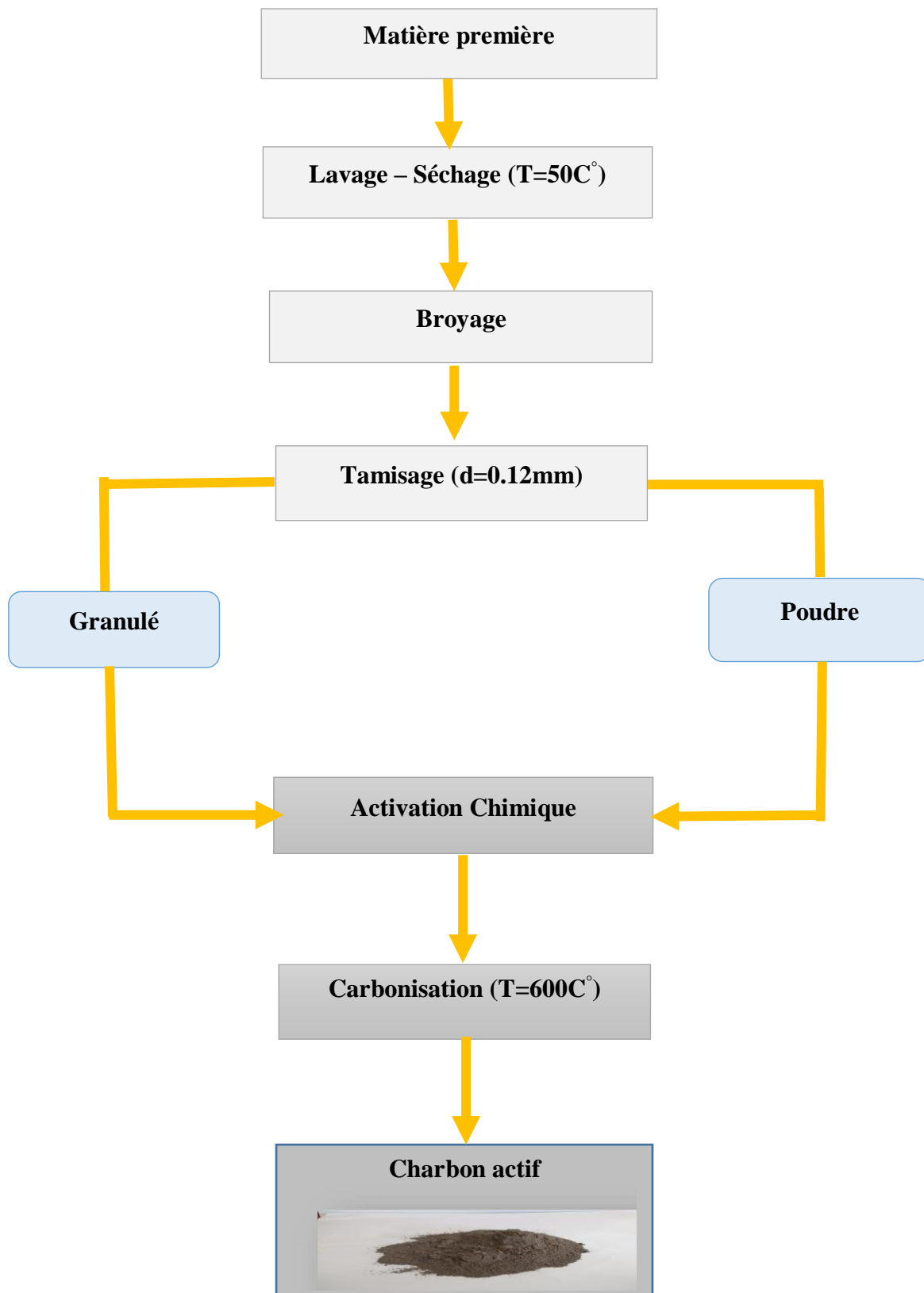


Figure III. 7 : Les étapes de fabrication du charbon actif.

III. 4. 6. 1. L'activation chimique de la coquille

L'activation du a été effectuée en utilisant l'acide nitrique HNO_3 agent active, appelé parfois acide azotique, selon le Procédé suivant :

Après le tamisage, la fraction des particules de 0,12 mm, représentant 80 % de l'échantillon, a été utilisée comme matière première, cette dernière sécher à 90°C pendant 2 h avant de subir une activation.

L'échantillon séché (100 g) a été imprégné pendant 24 h par des solutions d'acide nitrique en différentes concentrations [0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8M] ensuite filtré sur un papier filtre à l'aide d'une pompe sous vide. Le filtrat obtenu est lavé par de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, puis séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

III. 4. 6. 2. La Carbonisation

Après séchage de la poudre de la coquille d'œuf activé à différentes concentrations, cette dernière a été placée dans des creusets en porcelaine.

Pour réaliser nos CA, les récipients (creusets en porcelaines) sont placés dans un four à mouffles (SELECT - HORN) qui peut atteindre jusqu'à 950°C . Les échantillons sont carbonisés à une température de 600°C avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{minute}$ pendant deux heure. A la sortie du four, leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur pendant 15 minutes.



Figure III. 8 : Préparation des billes composite Alginate / charbon actif.

III. 5. Adsorption du cuivre

L'adsorption des ions Cu(II) à partir d'une solution aqueuse a été réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml. Un volume bien déterminé de la solution de Cu(II) (50 ml) a été mis en contact avec une quantité, pesée sur une balance analytique (≈ 0.1000 g), de l'adsorbant, pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, masse de l'adsorbant, ... etc.

A la fin de l'adsorption, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration sous vide et les valeurs de pH à l'équilibre ont été déterminées. La concentration résiduelle de la solution de cuivre est suivie par Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (SAA) à une longueur d'onde maximale de 324,8nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.



Figure III. 9 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption (a) et les billes obtenues après adsorption (b).

III. 5. 1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t)

La quantité (q_t) en cuivre (Cu^{2+}) adsorbée à l'instant t sur l'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III. 1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

q_t : Quantité de Cu(II) adsorbée par le biosorbant (mg/g) à l'instant t

C_0 : Concentration initiale du métal dans la phase aqueuse (mg/L)

C_t : Concentration résiduelle de la solution de cuivre à l'instant t à (mg/L)

V : Volume de la solution à étudier (L)

m : Masse de l'adsorbant(g)

III. 5. 2. Détermination du pourcentage d'adsorption du cuivre (%E)

le pourcentage de la réaction d'adsorption est le rapport de la quantité du métal adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse Il est déterminé par la relation suivante [108] :

$$\%E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (\text{III. 2})$$

III. 6. Méthodes d'analyses

III. 6. 1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie à absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative, très utilisée pour doser des métaux présents en solution. Elle permet un dosage rapide même des éléments à l'état de traces en présence d'autres éléments en forte concentration.

La SAA est basée sur le mécanisme d'absorption de radiations lumineuses par les atomes neutres d'un élément. Les atomes sont obtenus par vaporisation dans un brûleur de la solution contenant l'élément à doser. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption.

La concentration de l'élément à doser est donnée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (\text{III. 3})$$

Où :

A : Absorbance ou densité optique interne

I₀ : Intensité du faisceau lumineux incident

I : Intensité du faisceau lumineux après l'adsorption

ϵ : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (l/mol.cm ;

C : Concentration de l'élément à doser

L : Longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser (cm)

Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Thermo SCIENTIFIC (iCE3000 SERIES) assisté par micro-ordinateur après avoir déterminé la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration.

Cette technique permet de faire un grand nombre d'analyses en un temps réduit, de détecter et de doser un nombre important d'éléments. La grande sensibilité de l'appareil est liée à la qualité de la lampe, à la nature de la solution à vaporiser et au choix du brûleur. En outre, elle présente d'autres avantages comme :

- Un volume de l'échantillon à analyser relativement faible ;
- Une simplicité de préparation des échantillons ;
- Une rapidité d'exécution ;
- Une bonne reproductibilité des analyses.



Figure III. 10 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisée de marque Thermo SCIENTIFIC (iCE3000 SERIES).

III. 6. 2. La spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë pour tous les composés chimiques et organiques, quelque soit leur état (solide, liquide ou gaz.....), sauf les atomes diatomiques symétriques et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère.

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [109].

L'analyse de tous les échantillons est réalisée en transmission à un spectromètre IR-TF type «SHIMADZU IRAFFINITY-1» (figure III. 11) assisté par un micro-ordinateur au niveau du laboratoire d'université A.MIRA de Bejaia. Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Le domaine de balayage est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} nombre de scan 30.

Les mesures sont réalisées sur des pastilles de mélange (KBr - poudres à analyser). Pour la préparation des pastilles, nous avons pris une masse de 0,002g de l'adsorbant, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 0,08 g de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des molécules le constituant. Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.



Figure III. 11: Image d'une spectrométrie infrarouge.

CHAPITRE IV :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

L'objectif principal de ce travail consiste à la préparation et la caractérisation des billes composites alginate/coquille d'œuf et son application dans l'élimination des ions métalliques du cuivre par adsorption en utilisant le mode batch.

Les paramètres qui affectent le phénomène d'adsorption des polluants métalliques sur des biosorbant sont très nombreux. Dans cette étude, nous avons examiné l'influence des paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial de la solution, temps de contact, dose ou la masse de l'adsorbant, température et concentration initiale ...etc.

IV. 2. Caractérisation physique-chimique des billes composites alginate/coquille d'œuf

IV. 2. 1. Morphologie des billes

L'observation topographique des billes composites permet d'avoir des informations sur leur homogénéité, l'état de la surface et leur forme. Les billes composites obtenues après la synthèse sont de forme sphérique comme l'indique la (figure IV.1).

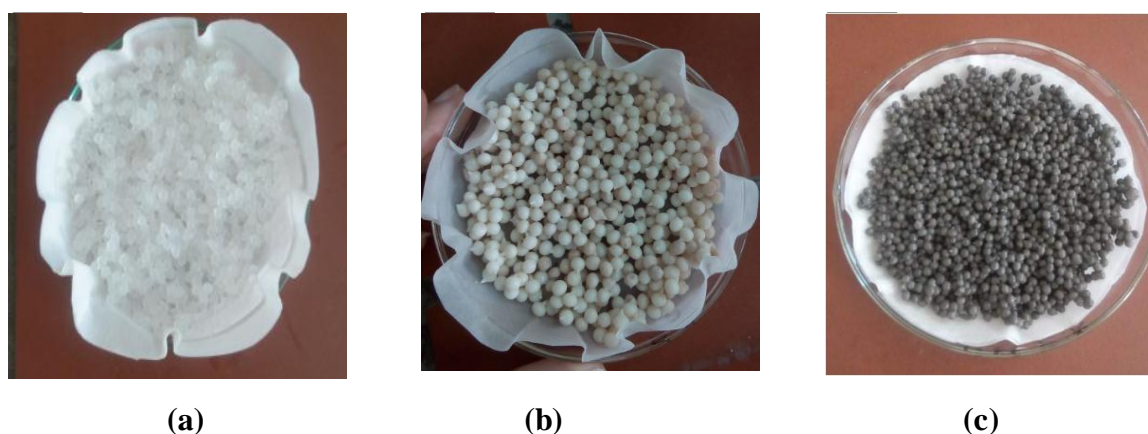


Figure IV. 1 : photographies de billes Alginate (a), composite Alginate/Coquille œuf (b), composite Alginate/Charbon Actif (c).

IV. 3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La caractérisation des groupements fonctionnels à la surface des billes composites est une technique indispensable pour comprendre le phénomène d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Des analyses IR-TF ont été effectuées pour tous les échantillons.

IV. 3. 1. Spectre IR-TF de la poudre de la coquille d'œuf

Le spectre Infrarouge de la poudre brute de la coquille d'œuf est présenté dans la (figure IV.2); les pics caractéristiques des différents groupements de la coquille d'œuf sont décrits comme suit :

- Les pics caractéristiques de la calcite à 709cm^{-1} , 870cm^{-1} .
- 1419cm^{-1} , cette dernière correspond à la vibration ν_3-3 du groupement CO_3^{2-} et la vibration ν_3-4 du groupement CO_3^{2-} .
- La présence du pic situé à 3443cm^{-1} attribué aux groupements hydroxyles liés.

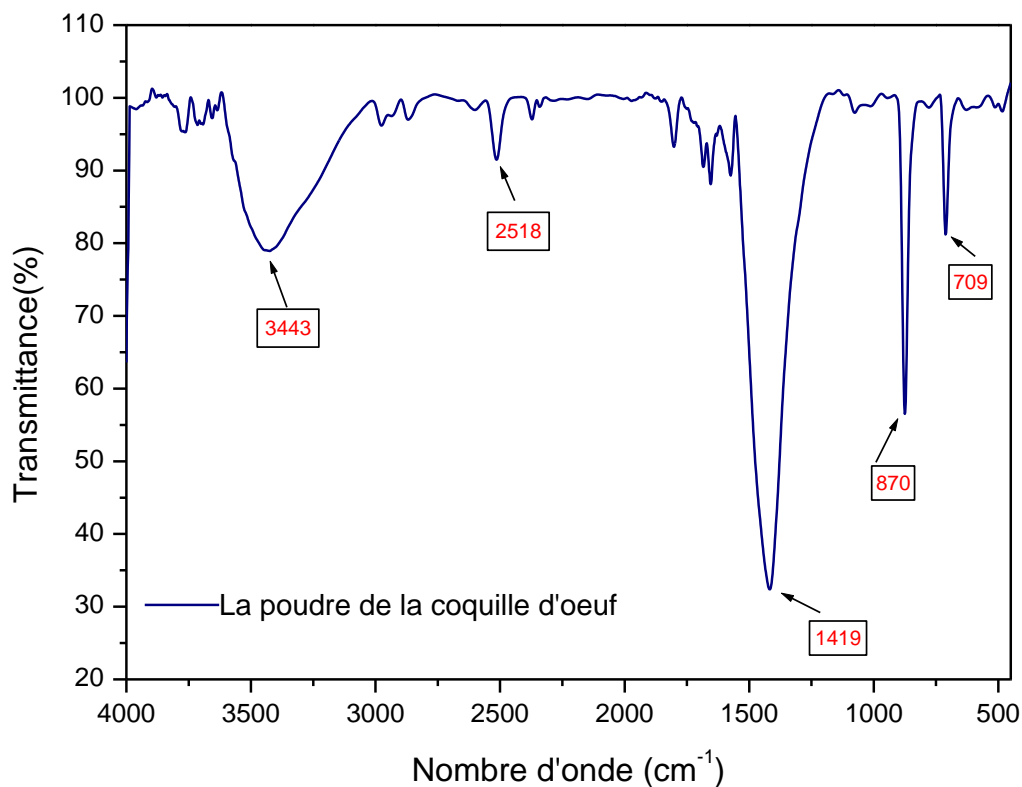


Figure IV. 2 : Spectre IR-TF de la poudre de la coquille d'œuf brute.

IV. 3. 2. Spectres IR-TF de l'alginate de sodium

Le spectre infrarouge d'une bille d'alginate de sodium est représenté de la (figure IV. 3) mette en évidence :

- La présence d'une bande d'absorption vers 3441cm^{-1} qui est attribuée au mode de vibration de valence de la liaison O-H des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides naturels [110-111].
- Une bande très intense à 1580cm^{-1} relative à l'élongation asymétrique du carboxylate (COO^-) ce qui confirme la haute teneur en acide uronique de ces biopolymères [112-113].
- Une bande à 1417cm^{-1} est attribuée à une vibration de déformation C-OH et à une vibration d'élongation symétrique du groupe (COO^-) [114-115].
- Ces biopolymères présentent aussi à 1023cm^{-1} , la bande la plus intense correspondant au groupement CO [114].
- Une bande caractéristique des groupements C-H à 2931cm^{-1} .

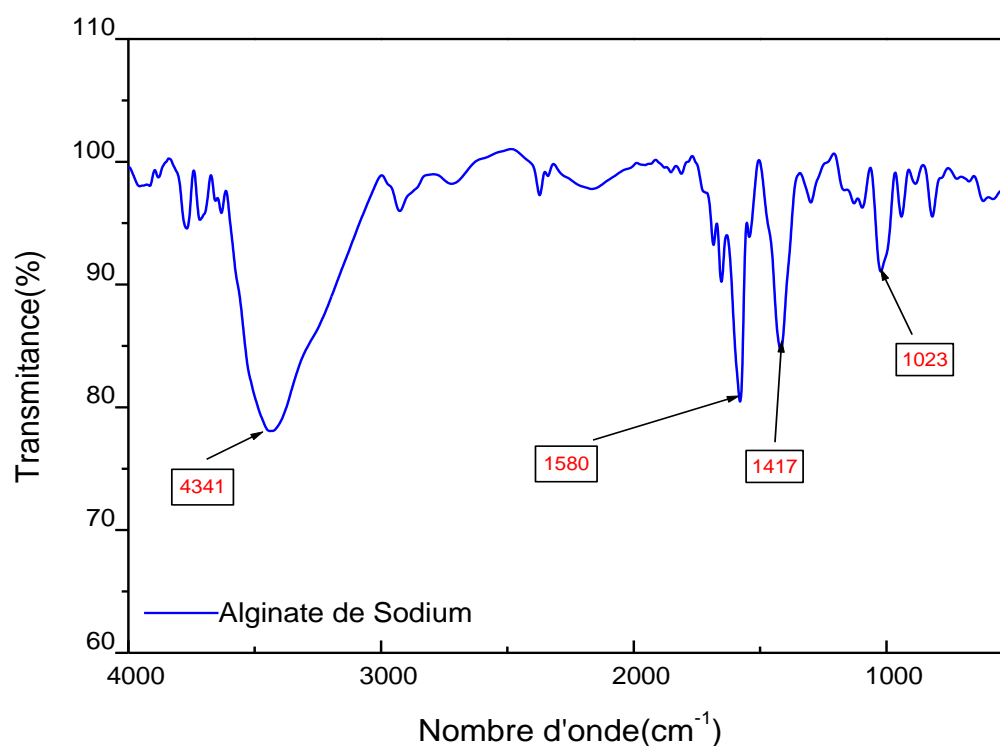


Figure IV. 3: Spectres IR-TF de l'alginate de sodium.

IV. 3. 3. Spectre IR-TF du charbon actif à base de la coquille d'œuf

Sur la (figure IV. 4), nous avons présenté les principales bandes de vibrations des spectres IR. L'analyse du spectre IR-TF, de la poudre calcinée montre :

- Absence des bandes caractéristiques des composés carbonates dans la région 2500-2300Cm⁻¹.
- Une large bande d'absorption à 3443Cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [116]. Elle correspond aussi vibration d'élongation du groupement O-H de cellulose, pectine et lignine [117].
- Les spectres infrarouges montrent également des bandes d'absorption à 2927Cm⁻¹ résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.
- La petite bande vers 1701Cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques).
- L'interprétation de bande d'absorption à 1419 Cm⁻¹ indique une apparition du groupement CO₃²⁻ [118].
- Le reste des pics observés indique l'existence de l'oxyde de calcium CaO, qui est formé par décomposition thermique de la calcite selon cette réaction :



Le spectre infrarouge indique la complexité de la structure chimique superficielle du charbon actif étudié. Les résultats ont indiqué que le charbon étudié présentent différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels d'adsorption des métaux lourds. De plus, en raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques. Il en est de même pour les liaisons -OH.

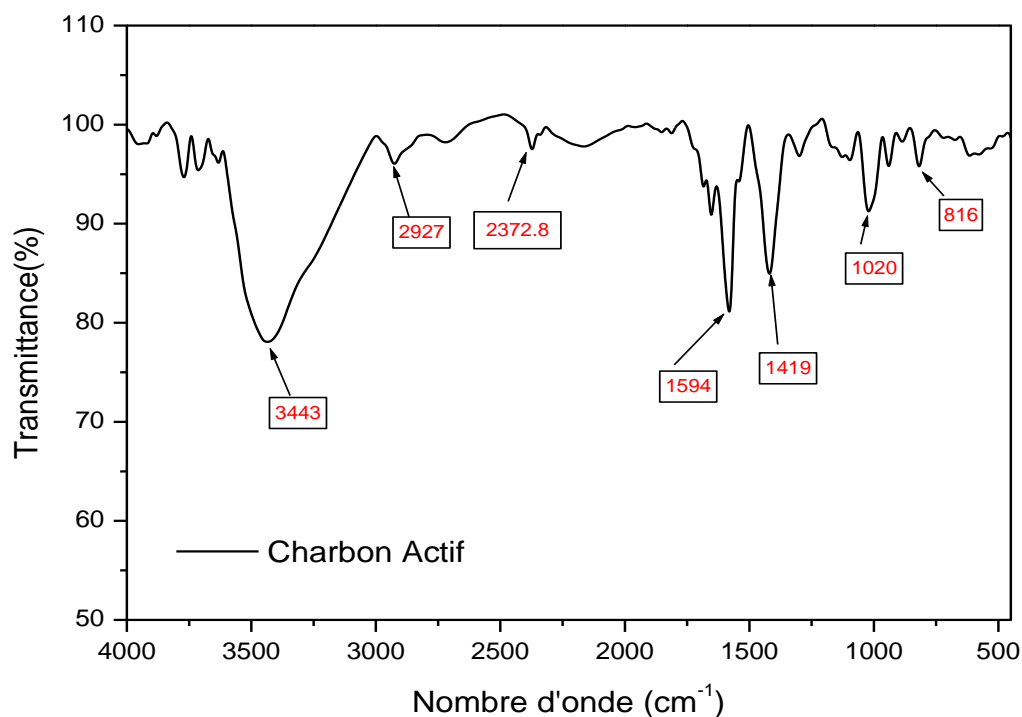


Figure IV. 4: Spectre IR-TF de Charbon actif.

IV. 3. 4. Spectre IR-TF des billes composites Alginate de sodium/Coquille

Le spectre Infrarouge de (poudre de la coquille /l'alginate de sodium) est présenté dans la (figure IV. 5), on constate que le spectre est similaire à celui de la coquille à l'état brute et présente les mêmes bandes caractéristiques. On note l'apparition de la bande d'adsorption à 1020cm^{-1} présente dans le spectre de l'alginate de sodium, cette bande est caractéristique de C-O des groupes alcooliques.

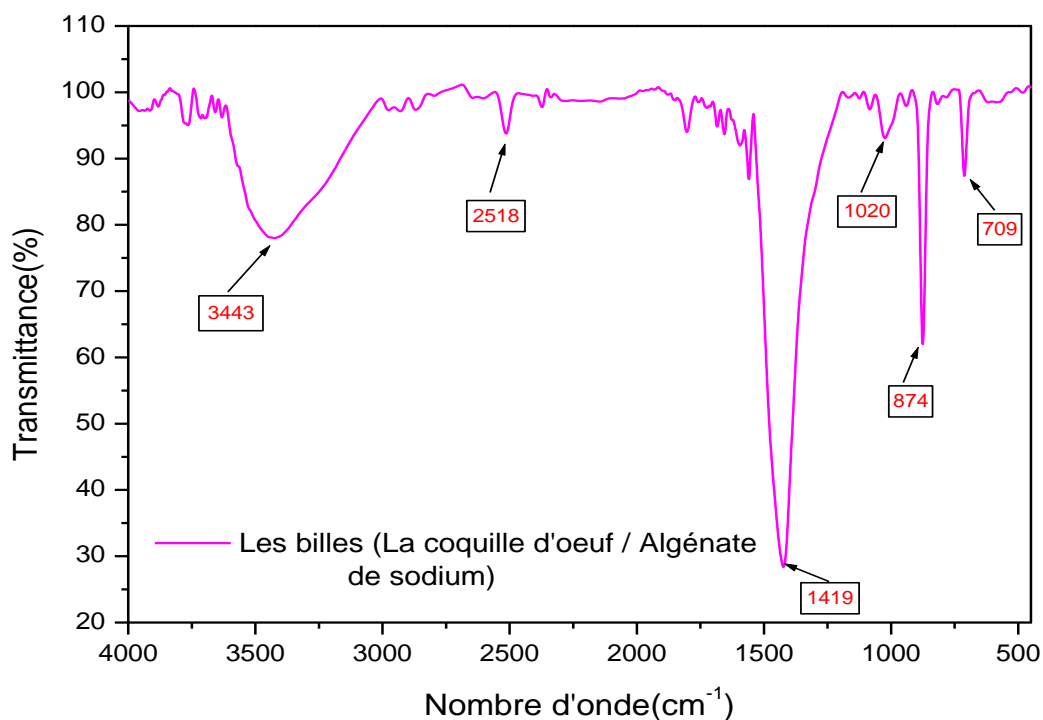


Figure IV. 5: Spectre IR-TF des billes composites Alginate de sodium/Coquille.

IV. 3. 5. Spectre IR-TF de (Charbon Actif / l'Alginate de Sodium)

Le spectre Infrarouge de (CA / Alginate de sodium) est présenté dans la (figure IV. 6), on constate que les deux spectres (Charbon Actif et Charbon Actif / l'Alginate de Sodium) sont presque similaires et présentent les mêmes bandes caractéristiques. On note la disparition de la bande d'adsorption à 2927Cm⁻¹ présente dans le spectre du Charbon actif et qui correspond principalement aux vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques, et l'apparition de la bande d'adsorption à 1020Cm⁻¹ présente dans le spectre de l'alginate de sodium, cette bande caractéristique est assignée à C-O des groupes alcooliques.

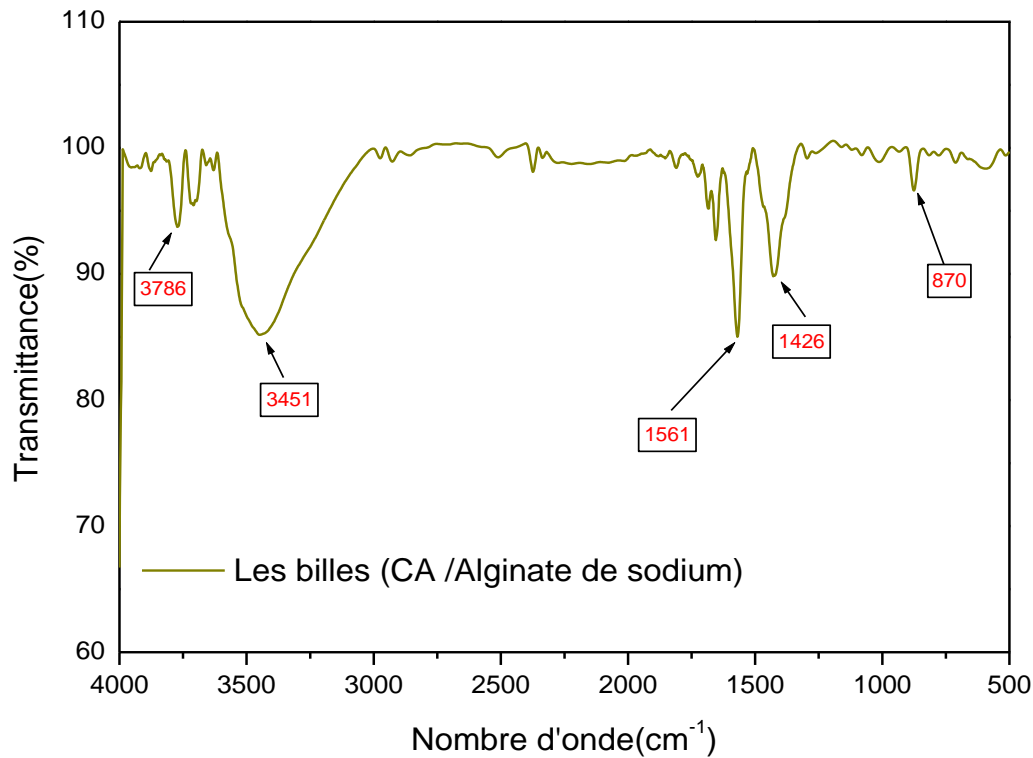


Figure IV. 6 : Spectre IR-TF du Charbon Actif / l'Alginate de Sodium.

IV. 4. pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH du point de charge nulle, notée pH_{PCN}, correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du biomatériau est nulle. Pour déterminer le pH_{PCN}, la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Cette méthode consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0,1M à des pH de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 et 10. Les valeurs des pH ont été ajustées avec un pH-mètre en utilisant des solutions de NaOH et de HCl. 0,2 g d'adsorbant a été mis en contact avec 50 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 h. Ensuite, la suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH du filtrat a été mesuré pour chaque mélange. Ainsi, on trace la courbe $pH_i - pH_f = f(pH_i)$. Le point d'intersection entre cette courbe et la droite d'équation $x = 0$ donne le pH au point de charge nulle de l'adsorbant considéré.

D'après le graphe ci-dessous, la valeur de pH_{PCN} est égale à 3,5 ; ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

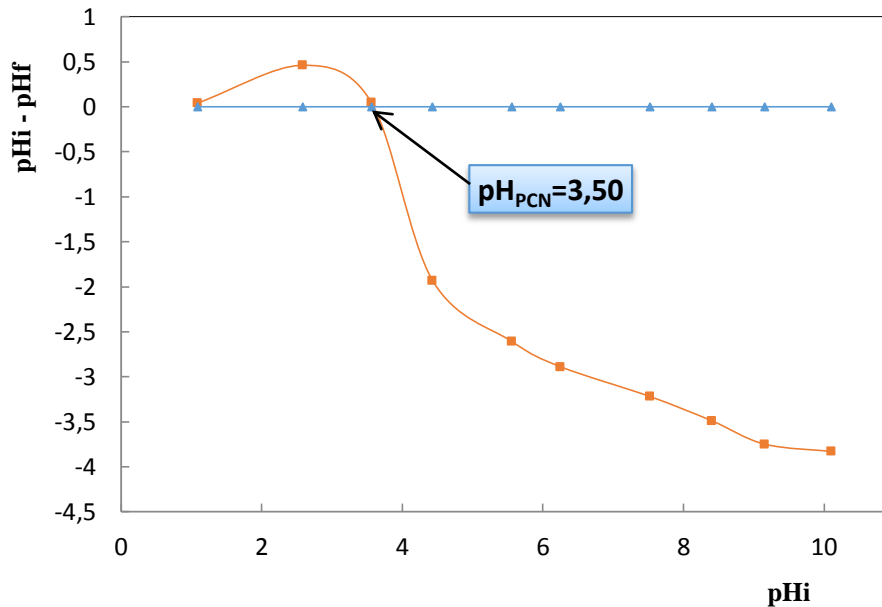


Figure IV. 7 : Détermination du pH au point de charge nulle.

IV. 5. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du cuivre (II)

Cette étude consiste à établir des cinétiques d'adsorption des ions Cu^{2+} par un biosorbant qui est la coquille d'œuf. Plusieurs paramètres caractérisant le milieu, l'adsorbant ou l'adsorbat peuvent contrôler ces cinétiques. A cet effet, divers tests ont été effectués pour permettre d'évaluer le taux et la capacité de rétention du métal sur le support considéré en fonction de : la concentration initiale du polluant, la quantité d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH initial, la température et la salinité du milieu.....etc.

IV. 5. 1. Influence du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du $Cu(II)$ par les différentes billes composites Alginate/Coquille d'œuf a été étudié dans un intervalle de temps allant de 0 à 120 min pour différents pH de la solution aqueuse (2, 3, 4, 5, 6 et 7).

Les résultats obtenus sont présentés sur la (figure VI. 8) indiquant que le rendement d'adsorption du cuivre augmente avec le temps de contact et avec le pH initial de la phase aqueuse.

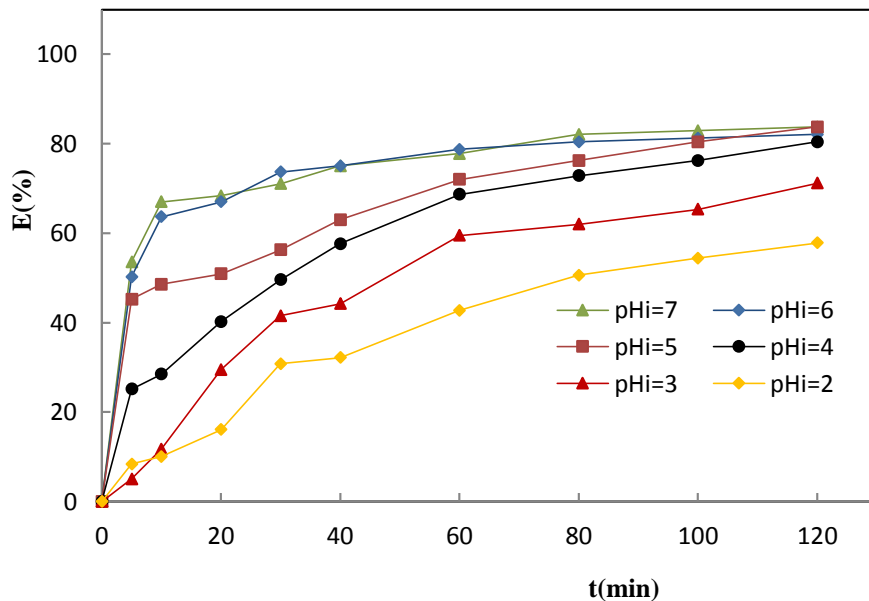


Figure IV. 8 : Evolution du rendement d'adsorption du cuivre par les coquilles d'œuf en fonction du temps de contact à différents pH_i de la phase aqueuse. $T=25^{\circ}C$; $m=0,2g$; $w=200$ tr/min.

Le profil des graphes montrent que le processus d'adsorption du cuivre par les billes étudiées se réalise en deux étapes quelque soit le pH initial de la solution.

Dans la première étape qui dure environ 40min, le rendement d'adsorption augmente très rapidement avec le temps de contact. Dans la deuxième étape, l'évolution de l'élimination de Cu(II) par les adsorbants est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre qui est, pour un $pH_i=7$ de la solution, de 83,75 %. Les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 80 min.

L'étape rapide est due probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes, et au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent.

IV. 5. 2. Influence de pH sur l'adsorption

Le pH initial d'une solution joue un rôle important dans le processus de la biosorption des ions métalliques, où il affecte à la fois les propriétés chimiques de l'ion métallique et les sites actifs qui se trouvent à la surface du biosorbant. La (figure IV.9), montre l'effet du pH de

la solution sur le rendement d'élimination du cuivre, par les billes composites Alginate/Coquille d'œuf.

L'allure du graphe indique que l'effet de ce paramètre sur l'adsorption du cuivre par ce biosorbant est très significatif. En effet, à $\text{pH} = 4$, le pourcentage d'élimination du cuivre est de 80,40 %. Il augmente légèrement, d'abord, quand le pH passe de 4 à 6, où l'élimination maximale est atteinte avec une valeur de 82,06%.

Ce taux d'adsorption, pratiquement constant entre $\text{pH} = 5$ et 7. Pour un pH inférieur au pH_{PCN} (3,5) la surface des biosorbant est chargée positivement et les interactions avec les espèces anioniques seront privilégiées. Tandis que pour des pH supérieurs au pH_{PCN} , la surface des biosorbant est chargée négativement favorisant l'adsorption des cations.

Le cuivre en solution aqueuse à des $\text{pH} \leq 7$ est sous forme dissociée et de charge positive (Cu^{++}).

Par conséquent, le taux d'adsorption relativement élevé, observé à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ peut être attribué à l'interaction électrostatique entre les bioadsorbants chargés négativement et les ions de cuivre chargés positivement.

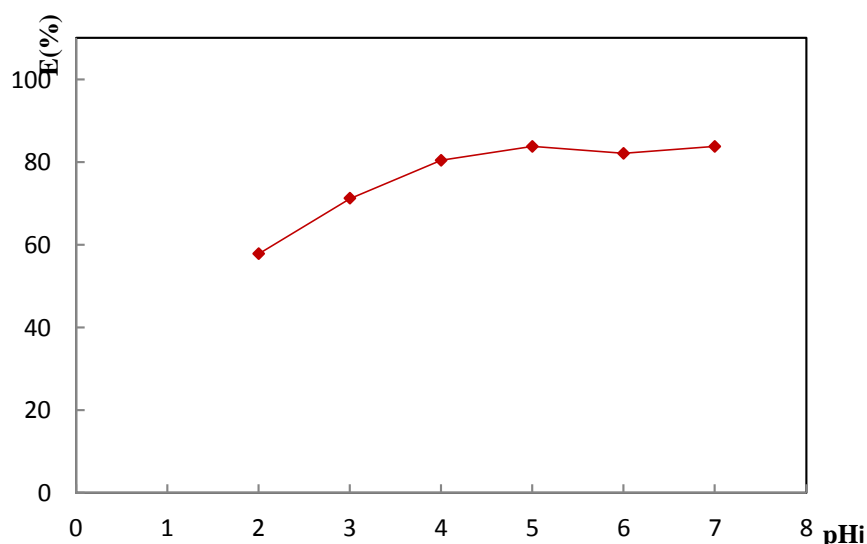


Figure IV. 9: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH_i .

$m=0,2\text{g}$; $[\text{Cu(II)}]=10\text{ppm}$; $w = 200 \text{ tr/min}$; $T=25^\circ\text{C}$ et $t=120 \text{ min}$.

La diminution du rendement d'élimination avec la diminution du pH , pourrait être principalement attribuée à l'augmentation du nombre de charges positives à la surface des bioadsorbants, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et les cations

métalliques du cuivre. De plus, les ions H^+ entrent en compétition avec les cations $Cu(II)$ pour être adsorbés sur les sites actifs disponibles de l'adsorbant.

IV. 5. 3. Influence de la masse du support

Pour que l'élimination des ions métalliques par adsorption soit efficace, il est très important d'optimiser la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer un maximum d'ions métalliques d'une solution aqueuse de concentration connue. Les expériences d'adsorption ont été menées en faisant varier la masse de l'adsorbant de 0 à 5 g dans les billes des composites Alginate/Coquille d'œuf.

Les (figures IV.10) et (IV. 11) montrent l'effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la masse de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination du cuivre par l'adsorbant étudié. Le rendement augmente progressivement avec la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre obtenue à partir de 4 g (90%). Ceci est attribué principalement à l'augmentation de la surface adsorbante disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains des poudres.

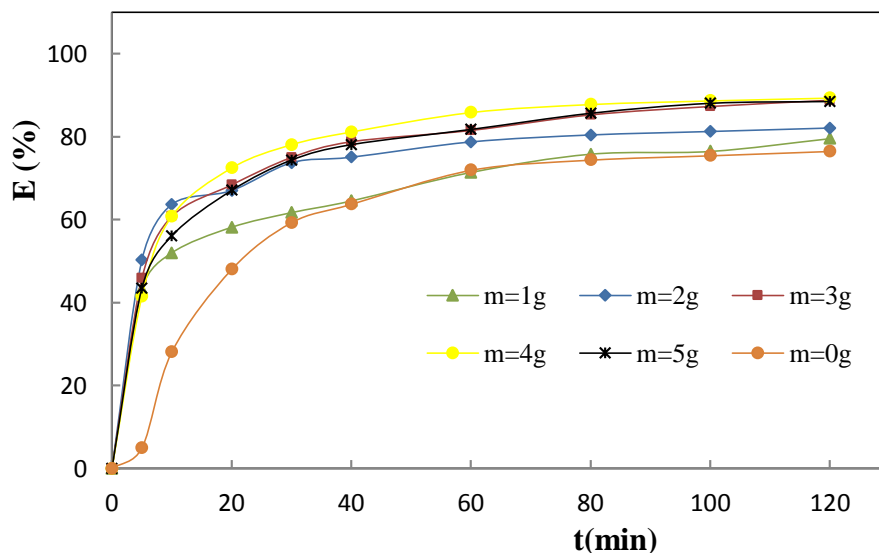


Figure IV. 10: Variation du rendement d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. $pH_i=6$; $[Cu^{2+}]=100\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$; $w=200\text{tr/min}$.

Pour des billes d'Alginate de sodium seul, on a obtenu un taux d'adsorption de cuivre égale à 75%, ce qui signifie que ce dernier est un bon adsorbant.

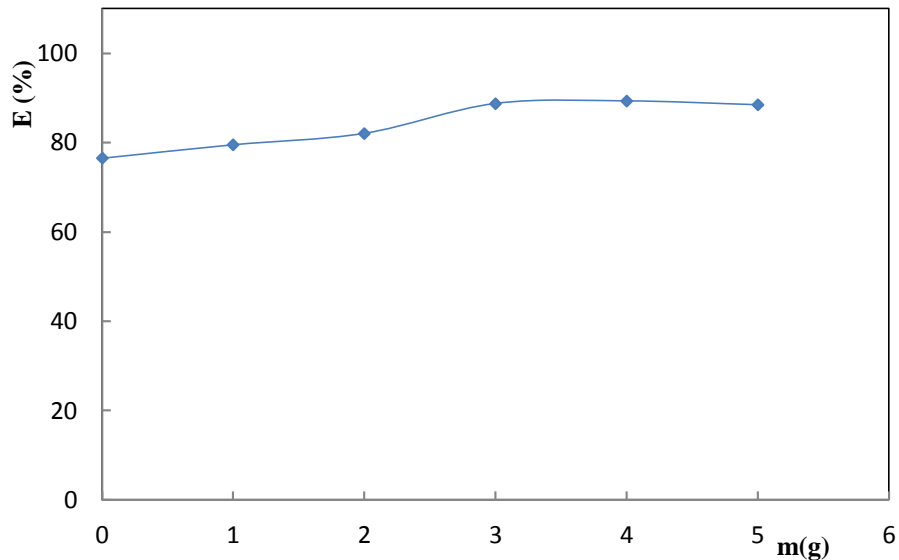


Figure IV. 11 : Effet de la masse des coquilles d'œuf sur le rendement d'élimination du cuivre. $\text{pH}_i=6$; $[\text{Cu}^{2+}] = 100\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$; $w=200\text{tr/min}$ et $t=120\text{ min}$.

IV. 5. 4. Influence de la concentration de l'acide nitrique

Pour bien mettre en évidence le rôle de l'activation des coquilles d'œufs, nous avons effectué des essais préliminaires d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les billes composites avec différentes concentrations d'agent d'activation (acide nitrique). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous.

Les (figures IV.12) et (IV. 13), indiquent que le taux d'adsorption de Cu^{2+} par les billes composites augmente pour les concentrations croissantes de HNO_3 . Le pourcentage d'adsorption est passé de 79,51 % à 90,20 % pour des concentrations de HNO_3 de 0M et 8M respectivement. Cela revient à la capacité de ce dernier à améliorer la porosité du matériau et la création de nouveaux pores ce qui fait un nombre important de sites actifs.

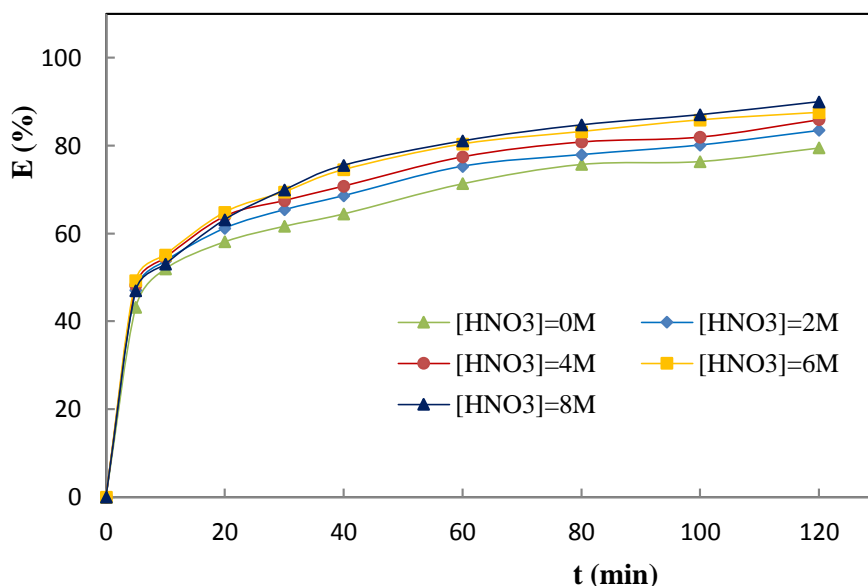


Figure IV. 12: Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes concentrations de l'acide nitrique. $\text{pH}_i=6$; $[\text{Cu}^{2+}]=100\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$; $m=0,2\text{g}$ et $t=120\text{ min}$.

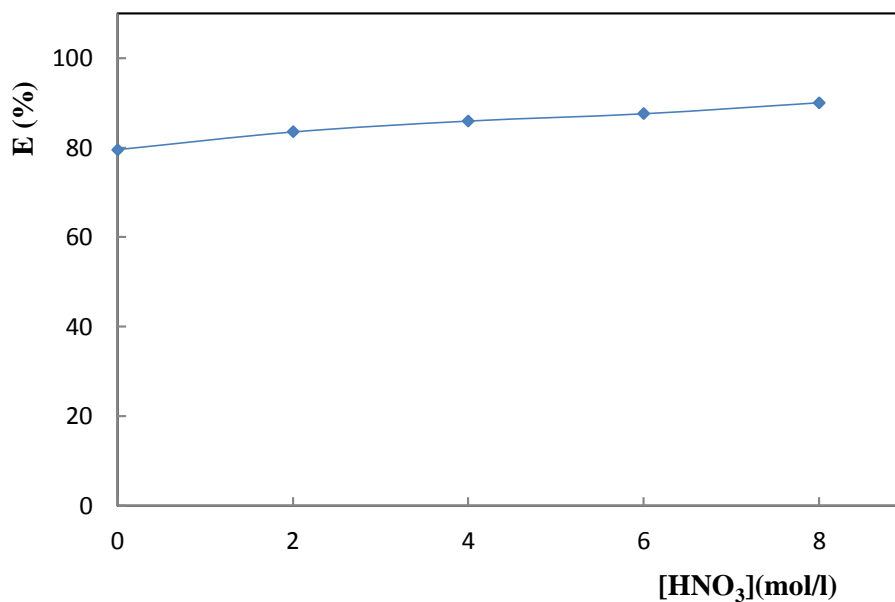


Figure IV. 13: Influence de la concentration de l'acide nitrique sur l'adsorption du cuivre par les coquilles d'œufs. $m=0,2\text{g}$; $[\text{Cu}^{2+}]=100\text{ppm}$, $\text{pH}=6$; $w=200\text{tr/min}$; $T=25^\circ\text{C}$ et $t=120\text{min}$.

IV. 5. 5. Influence de la vitesse d'agitation

Un système batch repose sur une bonne agitation, pour une bonne homogénéité du milieu réactionnel (métal-adsorbant) qui permet le maintien de la suspension uniforme des

particules dans le liquide et la réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides. Aussi, il est nécessaire de déterminer la vitesse optimale d'agitation. A cet effet, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 200 tr/min. Les essais sont réalisés sous les conditions optimales à température ambiante. Les résultats de cette étude sont regroupés sur les (figures IV. 14) et (IV. 15).

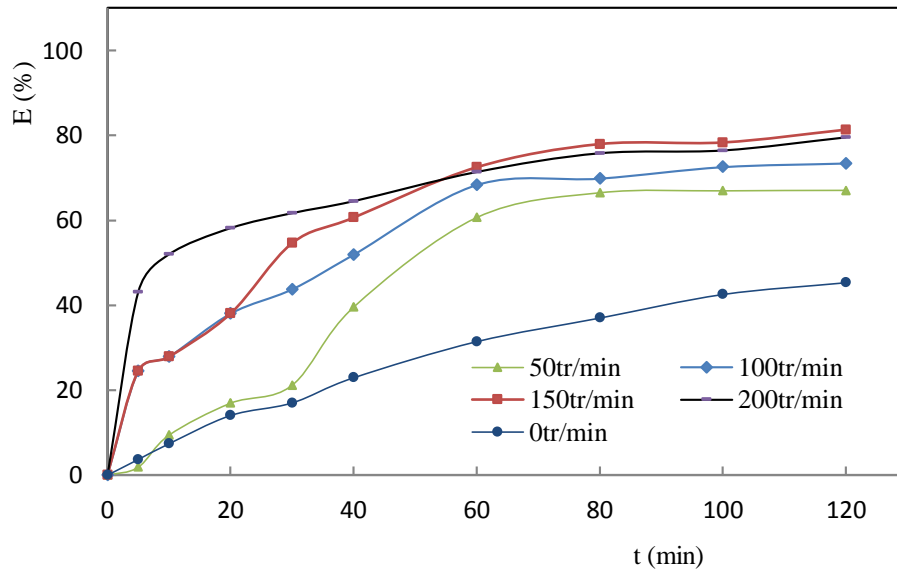


Figure IV. 14 : Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation. $\text{pH}_i = 6$; $[\text{Cu}^{2+}] = 100\text{ppm}$; $m = 0,2\text{g}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120\text{ min}$.

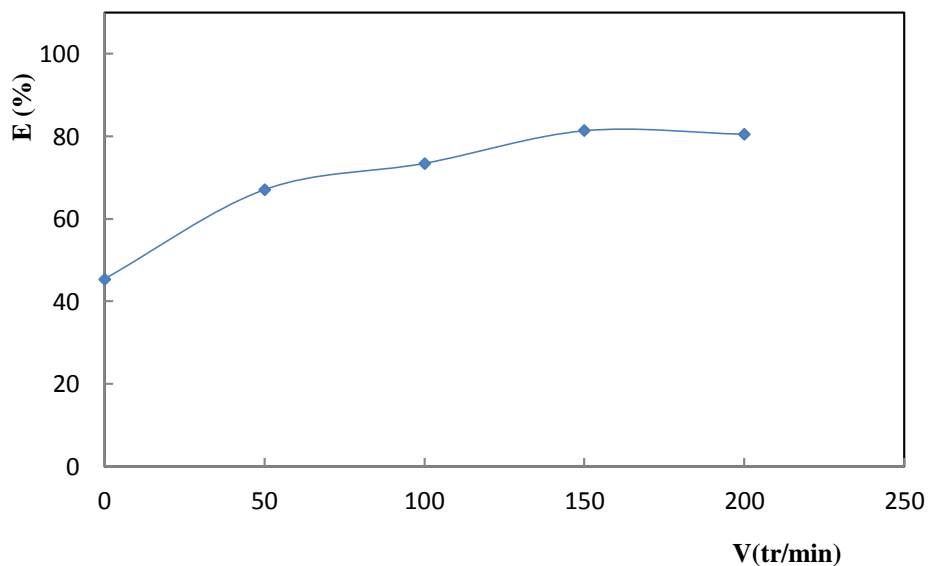


Figure IV. 15 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée du cuivre sur la coquille d'œuf. $m = 0,2\text{g}$; $\text{pH}_i = 6$; $[\text{Cu}^{2+}] = 100\text{ppm}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120\text{min}$.

Ces figures montrent que la quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de vitesse d'agitation et reste inchangée au-delà d'une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Les faibles quantités observées pour des vitesses d'agitation allant de 0 à 100 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement. En conclusion, une vitesse d'agitation modérée est souhaitable pour le phénomène d'adsorption, nous avons donc choisi comme vitesse optimale : 200 tours/min.

IV. 5. 6. Influence de la concentration de cuivre

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbat. Le rendement d'élimination des ions métalliques par un adsorbant est lié à la concentration initiale du métal, qui dépend également des sites actifs disponibles sur une surface adsorbante. L'effet de la concentration initiale du cuivre (10-200 mg/L) sur le processus d'adsorption est illustré par les (figures IV.16) et (IV.17).

Comme le montre ces figures, le rendement d'élimination de Cu(II) en solution par les billes composites Alginate/Coquille d'œuf adsorbantes diminue avec l'augmentation de la concentration du cuivre dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de métaux totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de cuivre adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.

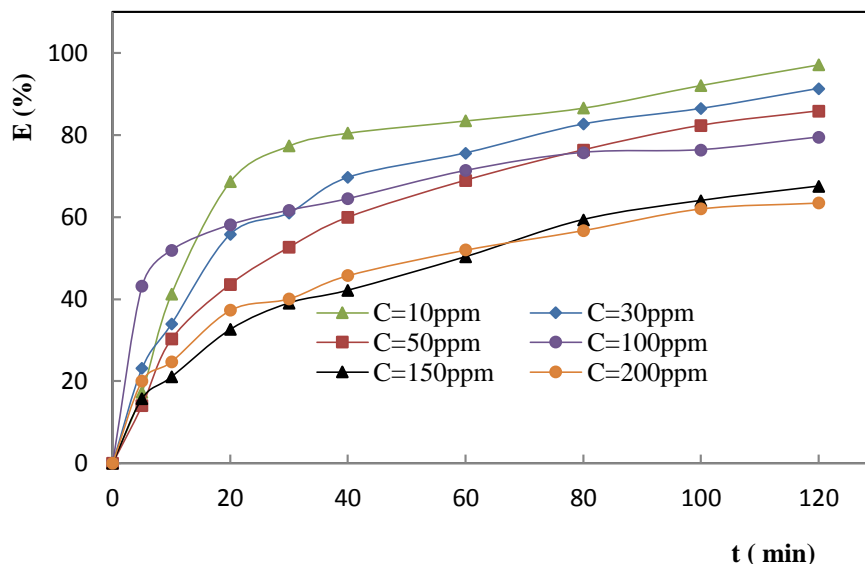


Figure IV. 16 : Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes concentrations du métal. $pH_i = 6$; $w = 200 \text{tr/min}$; $m = 0,2 \text{g}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 120 \text{min}$.

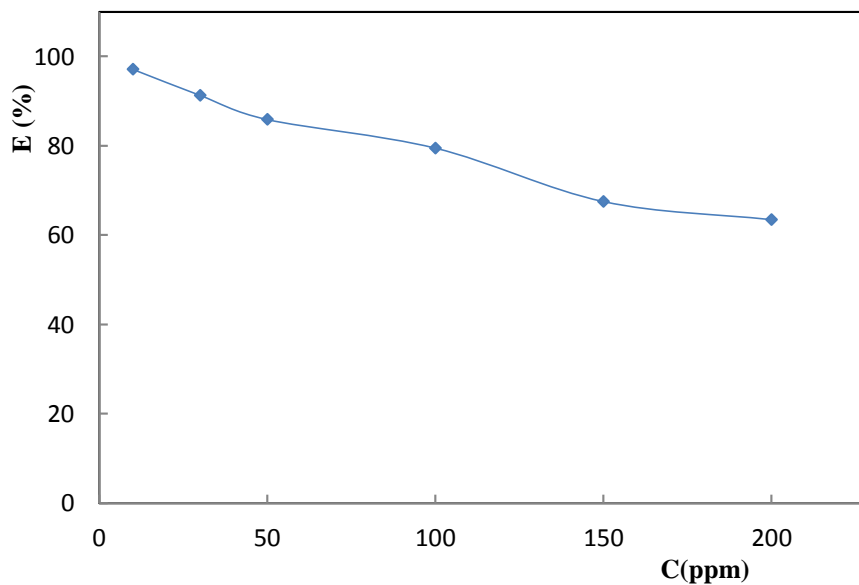


Figure IV. 17: Effet de la concentration initiale du cuivre sur le pourcentage d'adsorption du cuivre par les billes composites. $m = 0,2 \text{g}$; $w = 200 \text{tr/min}$; $pH_i = 6$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

IV. 5. 7. Influence de la température

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption du cuivre sur les billes. L'étude thermodynamique de l'adsorption permet de comprendre l'effet de la

température sur l'adsorption et la désorption et d'accéder aux paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°).

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 20-60°C. Les essais ont été réalisés sur une solution de concentration de 100 mg.L⁻¹ en ions métalliques de cuivre pendant une durée de 2 heures. Les résultats de l'effet de la température sur la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre sont illustrés dans les (figures IV.18) et (IV.19).

Les résultats obtenus, présentés par les (figures IV. 18) et (IV. 19), montrent que le rendement d'élimination des ions métalliques Cu(II) augmente légèrement avec l'augmentation de la température suggérant la nature endothermique du processus d'adsorption. Ceci peut être dû à l'augmentation de la mobilité du métal, à la diminution des forces de résistance agissant sur la diffusion du métal et à l'amélioration de l'activité des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants.

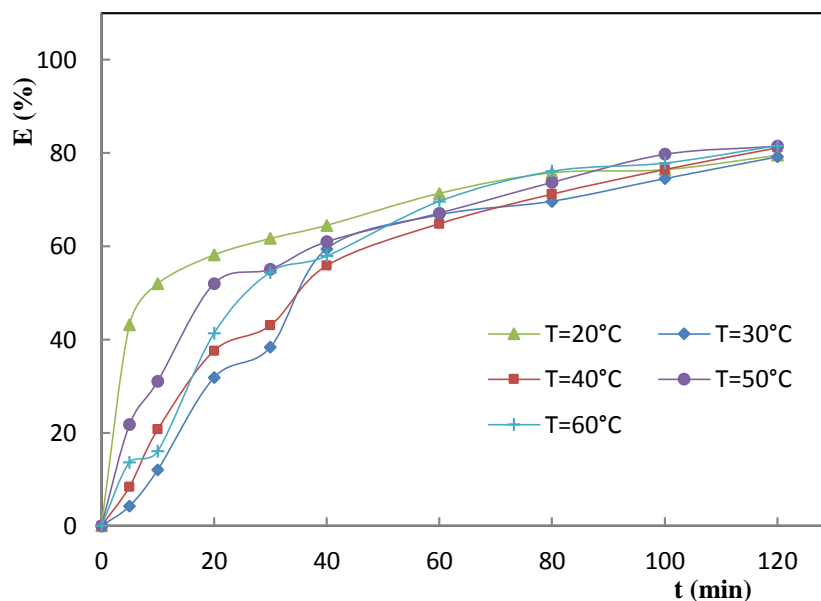


Figure IV. 18: Variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction du temps à différentes températures. $\text{pH}_i = 6$; $[\text{Cu}^{2+}] = 100\text{ppm}$; $m = 0,2\text{g}$ et $t = 120\text{ min}$.

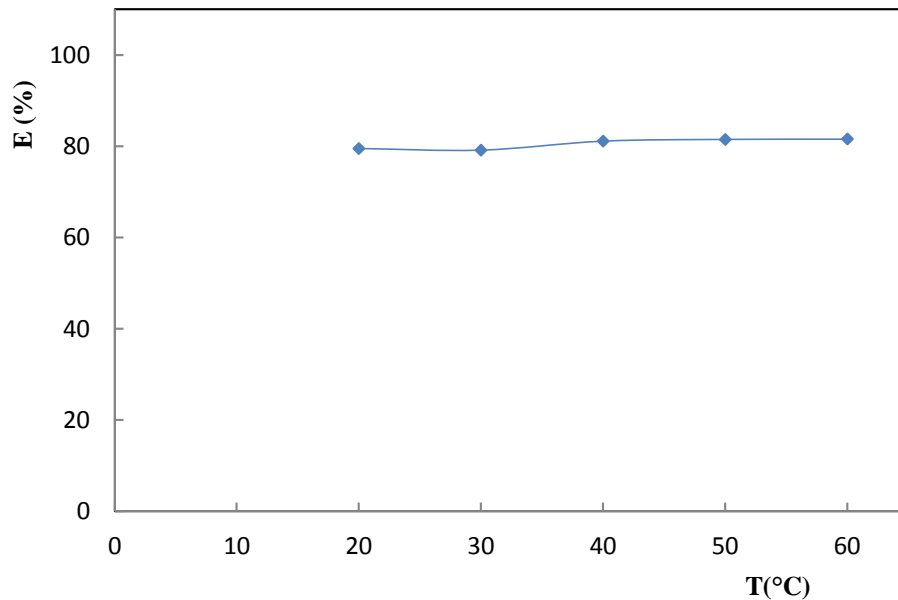


Figure IV. 19: Influence de la température sur l'adsorption du cuivre par les coquilles d'œuf. $m=0,2g$; $[Cu^{2+}]=100ppm$; $pH_i=6$; $w=200tr/min$ et $t=120min$.

Dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique, nous avons procédé au calcul de l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de la réaction d'adsorption.

a) Calcul de l'enthalpie et de l'entropie

La (figure IV. 20) montre que, la variation des logarithmes népériens du coefficient de distribution D en fonction de $1/T$ est régit par une droite d'équation :

$$\ln D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (IV.1)$$

La pente et l'ordonnée de cette droite nous ont permis de déduire les valeurs de ΔH° et ΔS° , respectivement de la réaction d'adsorption du cuivre (II).

b) Calcul de l'enthalpie libre

L'énergie libre (ΔG°) du processus d'adsorption peut être calculées à $T = 25^\circ C$, par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (IV.2)$$

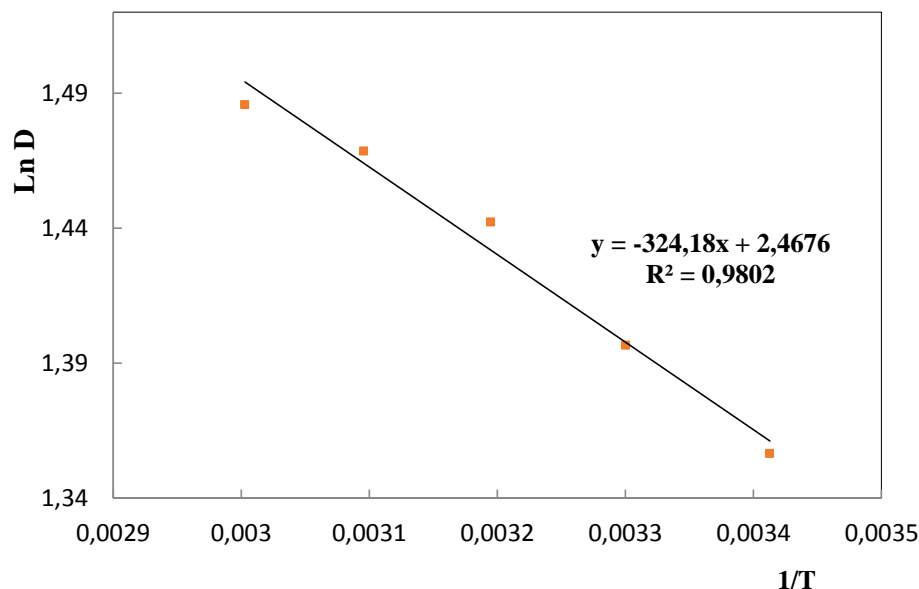


Figure IV. 20: Variation du Ln D en fonction de 1/T. m=0,2g; [Cu²⁺]=100ppm; pH_i=6; w=200tr/min et t=120min.

Tableau IV. 1: Les paramètres thermodynamique de la réaction d'adsorption du Cuivre (II) par les billes composites Alginate/Coquille d'œuf.

Température (K)	293	303	313	323	333
ΔG° (kJ/mol)	-3,315	-3,520	-3,725	-3,930	-4,135
ΔH°(kJ/mol)	2,694				
ΔS°(J/mol K)	20,51				

La variation positive dans l'enthalpie (ΔH°) est un indice d'un processus endothermique. La faible valeur de l'enthalpie ($<40 \text{ kJ. mol}^{-1}$) indique que les interactions des ions métalliques du cuivre avec les billes sont de nature électrostatique [119-120], ce qui confirme les résultats de l'effet du pH. Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre de Gibb's (ΔG°) indique que le processus d'adsorption est spontanée et que les interactions adsorbat-adsorbant sont physiques [121].

La variation de l'entropie d'adsorption (ΔS°) est positive, ce qui indique la forte affinité des billes pour le cuivre et le caractère aléatoire croissant à l'interface billes/solution Cu(II) au cours du processus [122].

IV. 6. Isotherme d'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du cuivre sur les coquilles d'œuf, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante.

IV. 6. 1. Type d'isotherme adsorption

Afin de prédire la quantité maximale du cuivre adsorbé par nos matériaux, les isothermes d'adsorption ont été étudiées. La (figure IV. 21) reporte la quantité du cuivre adsorbé (q_e) en fonction de la concentration du cuivre en solution à l'équilibre (C_e) à température ambiante en utilisant les billes composites d'Alginate/Coquille d'œuf comme adsorbant..

Les isothermes montrent que le recouvrement de la surface augmente de manière continue avec l'augmentation de la concentration initiale du métal sans atteindre la saturation. En utilisant la classification de Giles et al. [123], l'isotherme expérimentale obtenue suite à l'adsorption de notre polluant sur la biomasse brute est un sous-groupe (I) de type (L). Ce type d'isotherme suggère une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorbat. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le métal pour l'occupation de sites d'adsorption [124].

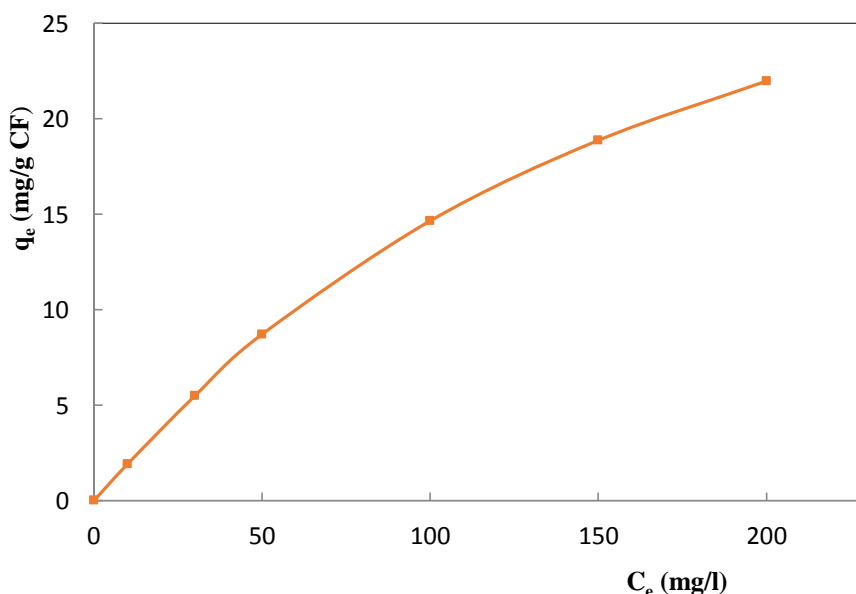


Figure IV. 21 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur les billes composites Alginate/ coquille d'œuf.

IV. 6. 2 .Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes de Langmuir et celle de Freundlich ont été utilisés pour expliquer les interactions chimiques et / ou physiques (ou les deux) entre l'adsorbat et notre adsorbant.

Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

IV. 6. 2. 1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir s'exprime comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{IV. 3})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption

La linéarisation de l'équation ci-dessus donne la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (\text{IV. 4})$$

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la (figure IV. 22).

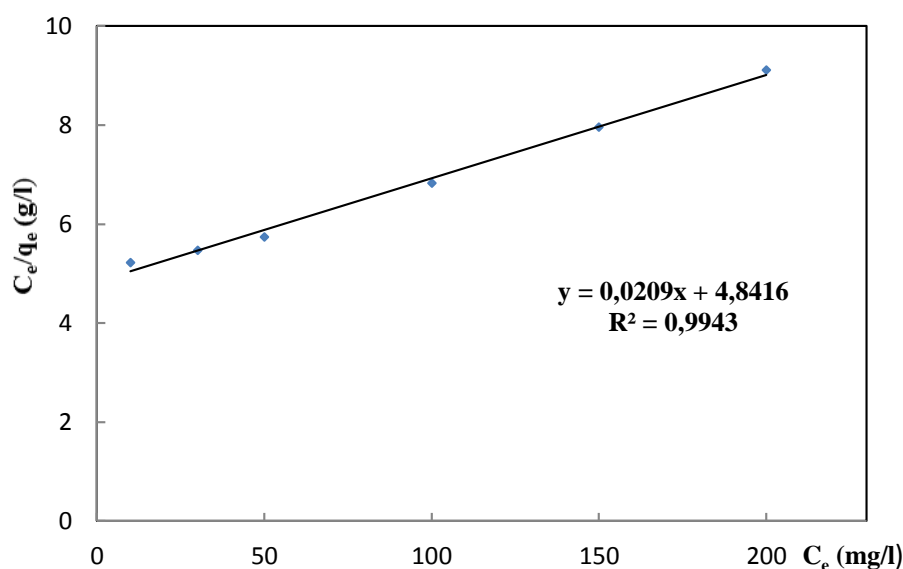


Figure IV. 22: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

Le tracé de l'équation de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$ a montré une très bonne corrélation avec l'isotherme de Langmuir. Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du métal cationique par les billes composites Alginate/Coquilles d'œufs obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Pour vérifier la "favorabilité" de l'isotherme, on calcule le paramètre adimensionnel R_L de Hall :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{IV. 5})$$

Avec :

$$\left. \begin{array}{l} q_m = 50 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)} \\ b = 0,00413 \text{ (L. mg}^{-1}\text{)} \\ C_0 = 100 \text{ ppm} \\ R^2 = 0,994 \end{array} \right\} \Rightarrow R_L = 0,70$$

La valeur de R_L , est comprise entre 0 et 1, indiquant que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination des ions métalliques de Cu(II) en solution aqueuse.

IV. 6. 2. 2. L'isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV. 6})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{IV. 7})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/l et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{IV. 8})$$

La représentation graphique de $\text{Ln } (q_e) = f [\text{Ln}(C_e)]$ pour l'adsorption du cuivre sur les billes composites Alginate/coquilles d'œufs est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(K_F)$ (figure IV. 23).

Avec :

$$K_F = 0,3282 (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$1/n = 0,81$$

$$n = 1,23$$

Ce modèle s'accorde bien avec l'adsorption du cuivre par les billes adsorbantes élaborées avec un coefficient de régression de 0,99.

La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

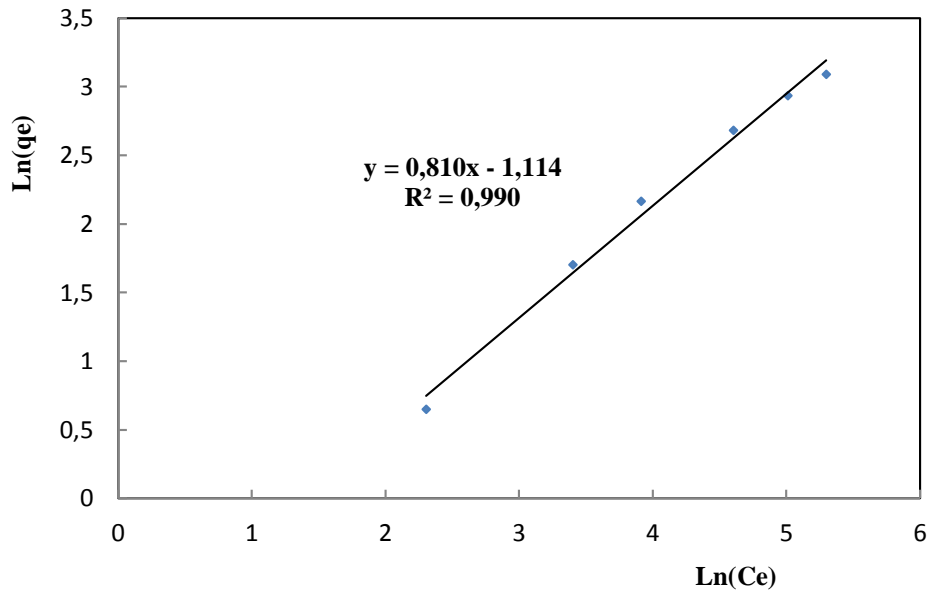


Figure IV. 23: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Au vu des valeurs obtenues des R^2 , il apparaît clairement que la fixation du cuivre sur la les billes composites Alginate/Coquille d'œufs obéit au modèle de Langmuir. En conclusion, le modèle mathématique de Langmuir, écrit sous sa forme linéaire, permet de prédire, avec un coefficient de corrélation satisfaisant de 0,994, l'isotherme d'adsorption du système considéré. La capacité maximale d'adsorption (q_m) de Cu (II) sur la coquille d'œuf était de 50mg/ g. Ce résultat montre une bonne affinité entre l'adsorbat (cuivre) et l'adsorbant (Coquille d'œuf).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (la coquille d'œuf) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination des ions Cu^{2+} en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Ce matériau, de part son origine renouvelable et son caractère biodégradable, rentre dans la problématique du développement durable.

Nous nous sommes intéressés à l'encapsulation de la poudre de la coquille d'œuf par une matrice polymère naturel qui est l'alginate de sodium. La synthèse de ce composite repose sur les mécanismes de gélification propre du polymère. Les billes (Alginate/Coquille d'œuf) ont été préparées en utilisant une méthode par extrusion. Dans ce cas, les billes sont de taille millimétrique, ce qui permet de les encapsuler par réticulation dans une solution contenant les ions calcium. Les billes résultant de cette combinaison présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Le comportement cinétique d'adsorption à l'équilibre des ions métalliques du cuivre choisis comme modèle, sur les billes composites a été étudié.

L'étude cinétique de l'adsorption du cuivre (II) sur les billes composites a montré que la capacité maximale de rétention de ce métal est fortement dépendante des conditions optimales : $\text{pH} > 4$, masse de la poudre de la coquille d'œuf $\geq 4\text{g}$, temps de contact de 80mn à température ambiante et une vitesse d'agitation modérée de 200 tour/min. Une diminution de taux d'adsorption pour des concentrations importantes de cuivre due à la saturation de support et donc une quantité des ions restant libre dans la solution, produisant un rendement faible. La quantité maximale adsorbée déduite de la forme linéaire du modèle de Langmuir était de 50 mg/g. L'adsorption du cuivre par les billes composites se réalise en monocouches du fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir et de type (L) selon la classification de Giles.

L'analyse thermodynamique a montré que la fixation du cuivre sur le biocomposite est spontanée et endothermique et que l'adsorption de ce métal se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide. La valeur faible de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = 2,694 \text{ kJmol}^{-1} < 40 \text{ kJmol}^{-1}$) indique qu'il s'agit bien d'une physisorption.

Les résultats expérimentaux s'avèrent encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre un certain nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de:

- Effectuer d'autres analyses relatives à cette étude

- Extrapolation des résultats obtenus à une étude de l'adsorption en continue sur colonne (à lit fixe) qui permettrait un meilleur rapprochement d'une application industrielle.
- Faire une étude sur la régénération de l'adsorbant composite en réacteur continu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- Etudier la sorption d'autres cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques.
- Tester d'autres modalités de modification des matériaux ;
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux réels ;

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique

- [1] **BOUAMRANE H.** Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, thèse de doctorat de l'université MOHAMMED V – Agdal, Rabat –Maroc, 2014.
- [2] **Zawlotski Gv.** «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée» "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée. (2004).
- [3] **Hasfalina C.B.Man, Christopher O. Akinbile & Chin X.J.** Conconuthusk adsorbent. BioRessoures 10(2015) 2859-2872.
- [4] **A. Aarfane, S. Tahiri, A.Salhi, G.ElKadiriBoutchich, M.Siniti, M.Bensitel. B.Sabour, M.EL Krati...** Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamie study) J.Mater. Environ. Sci.6 (10), 2944-2957 (2015).
- [5] **A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole.** Removal of mathylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation. Batch and column studies. Dyes Pigments. 76, 282-289 (2008).
- [6] **M.J.Ahmed. S.K. Dhedan.** «Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methyleneblue adsorption on agricultural Wastes-basd activated carbons». Flui. Phas. Equil. 317, 9-14. (2012).
- [7] **M. Berrios, .M. Martin, A. Martin.** Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 780-784 (2012).
- [8] **Javed Iqbal .** Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes .Arabian Journal of Chimisty. 4, 389-395 (2011).

[9]1. Chen, X., Wright, J.V., Concha, J.L., Peurrung, L.M; Water Air soil Pollut.98 (1997) 57-66.

[10] **Adriano, D.C.** Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York (2001).

[11] **Loué, A.** Oligo-éléments en agriculture.Ed. Nathan (ed), 45-177 (1993).

[12] **Kabata-Pendias, A. and Pendias, H.**Trace elements in soils and plants. CRC Press, London (2001).

[13] **Baker, A.J.M. and Walker, P.L.** Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy metal tolerance in plants - Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds).CRC Press, 155-177(1989).

[14] **J.Baptiste Sirven**, détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de doctorat université de Bordeaux 1, 2006.

[15] **M., Gérard MIQUEL**, "Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé". Office Parlementaire d'Evaluation des choix scientifiques et technologiques (2001).

[16] **Z.Belkebir**, « valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives », mémoire de magister, université de Boumerdes (2007).

[17] **J.Vandegans, A.M.Kersabiec et M.Hoenig**. « Spectroscopie d'absorption atomique » techniques de l'ingénieur, p2825 (1997).

[18] **M.K.Sahu, S.Mandal, S.Saswati, P.Badhai, R.K.Patel**, «Removal of Pb (II) from aqueous solution by acid activated red mud», Journal of Environmental Chemical Engineering 1, p1315–1324 (2013).

[19] **Deborah CHAPMAN** 'Water quality assessments' E et FN SPON second édition.1996 (UNESCO/WHO/UNEP).

[20] **G. Miquel**, Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et [A] P.Menoud, L.Cavin,

A.Renken. Modeling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing* 37 (1998) 89-101.

[21] **E. Bekaert**, Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, (2014).

[22] **Risikesh T; Sharma G.D., Dwivedi B.S., Khatik S.K.** *Journal of Industrial Pollution Control*, 23 (2) 209-215.

[23] **Vaiopoulou E., Gikas P.** A review *Water Research*, (46) 549-570 (2012).

[24] **AIT MAAMAR .L, CHOUDAR.N.** Mémoire de fin de cycle, (Elimination des ions de chrome (VI) par adsorption sur des microsphères préparées à base de PVC et imprégnées avec l'Aliquat-336) 2010-2011.

[25] **J.F Chiffolleau**, LE Chrome en milieu marin, IFREMER N°8, France (1994).

[26] **Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T.** *Journal Environmental Toxicology and Chemistry*, (13) 1727-1735 (1994).

[27] **Horitsu H., Futo S., Miyazawa Y., Ogai S., Kawai K.** 1987. *Agric. Biol. Chem*, 51 (9) 2417-2420.

[28] **Otabbong E.** *Plant and Soil*, (123)89-93 (1990).

[29] **Bountoux J.** Introduction à l'étude des eaux douces (eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson) qualité et santé .2eme édition, CEBEDOC éditeur, Paris, 167p Grenoble, France, 202 p (1993).

[30] **Maruszczac N.** Étude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins. Thèse de doctorat, University de Grenoble (2010).

[31] **T.M.Alslaibi, I.Abustan, M.A.Ahmad et A.Abu Foul**, «Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste», *Desalination and Water Treatment*, p1-11 (2013).

[32] **Y.Huaag**, «Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one step H₃PO₄ activation for Pb(II) », *Applied Surface Science*, 317, p422-431 (2014).

[33] **J. Varet, BRGM.** Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés. 29 septembre (1999).

[34] **O.Hamdaoui et E.Naffrechoux.** «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters», *Journal of Hazardous Materials* 147, p401–411 (2007).

[35] **L.Wang, J.Zhang, R.Zhao, Y.Li, C.Li, C.Zhang** «Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum Orientale* Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies», *Bioresource Technology* 101, p: 5808–5814 (2010).

[36] **S Ouanoughi** · 2004, LPCE, ;(<http://thesis.univ-biskra.dz>) (1994).

[37] **G. Genchi., M S.Sinicropi. G. Lauria., A Carocci, and A. Catalano.** «The Effects of Cadmium Toxicity». *Int J Environ Res Public Health*. 2020; 17(11):3782.

[38] **Z.Belala, M.Jeguirim, M.Belhachemi, F.Addoun et G.Trouvé.** «Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies», *Desalination* 271, p: 80–87 (2011).

[39] **Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A and Groneberg D** The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol* 1: 22-27 (2006).

[40] **H. Muftah El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija,** Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. United. Arab. Emirates. 162 (2010) 997-1005.

[41] **Sigg, Laura, Philippe Behra et Werner Stumm.** *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces de l'environnement*, 4e éd. Paris: DUNUD, 555 p (2006).

[42] **Santé Canada.** « Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique – Le cuivre ». 7 p (1992).

[43] **Lenoir, Thomas.** «Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques ». Grenoble, l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement 265 p (2011).

[44] **J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi**, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8^{ème} Édition. (1996).

[45] **R. Djeribi**, Etude de l'adsorption de quelques ions métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption. *Engineering Journal. United. Arab. Emirates.* 162 (2010) 997-1005.

[46] **Fairboth A., Wenstel R;** Sappington K., Wood W. Framework for Metals Risk Assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68 145–227 (2007).

[47] **S.R.SHUKIA, R.S.PAI**, « Comparison of Pb (II) uptake by coir and dye located coir fibers in a fixed column », *journal of hazardous materials* B125147-153, (2005).

[48] www.lenntech.fr/data-perio/Cu.htm.

[49] **D. CLAISSE**. Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine ». *Travaux du RNO* ; p 25, (1995).

[50] **Yong R.N., Mohamed A.M.O.** Warkentin B.P..Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327 pp.

[51] **L. Hecini, S. Achour**. Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation floculation. *Sciences & Technologie B. Sciences de l'ingénieur.* p. 35-40 (2010).

[52] **Daniel Gagnon**. Nouvelle approche de traitement des eaux usées papetières. Thèse doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières. p56-57 (2000).

[53] **Yves Mottot**. Coagulants et floculants, Texte de la 279 e conférence de l'Université de tous les savoirs (2000).

[54] **Deschamps T., Benzaazoua M., Bussiere B., Belem T., Mbonimpa M.** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels (2006).

[55] **H. C. H. Hahne, W. Kroontje**, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), *Journal of Environmental Quality*; 1973, 2, 444-450.

- [56] **ABounacer**. Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de Master, université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2015).
- [57] **K Dae Jung, K Namgoo, G Wang, K Seoung**. Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituent on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137, 244-250 (2008).
- [58] Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption (**Laurette**, 2004).
- [59] **C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck**. Nature 359(1992)710.
- [60] **Petra HLAVACKOVA**, « Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies », Thèse de doctorat, (L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon), 2005.
- [61] **S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, J.Chem.Soc-Chem.Commu**(1993)680.
- [62] **ABouaziz**. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin 2009).
- [63] **S.RBrunauer, P.H.E mettet E.Teller**. Absorption of gases in molecular layers. J.A. Chem. SOC 60, (1938)309.
- [64] **J Avom, J KetchaMbadcam, M.R.L Matip, P Germain**, (Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale African Journal of Science and Technologie Science and Engineering Séries Vol. 2, No. 2, p 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France, (2001).
- [65] Lenntch « Adsorption /charbonactif, Wastewater ». Engineering; Metclif, Third edition.
- [66]: **C Cardot**. Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes, Edition Ellipses, (1999).
- [67] **S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci**, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, ActaChim. Slov. 50 (2003) 663–675.
- [68] **FEdeline**. L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie, 4ème Edition. CEBEDOC. SPRI. Liège, (1998).
- [69] **HADDOUM.Z, MAUCHE .Ou**. « Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO_3 / SBA-15 », Mémoire de Master, université de Béjaia, 2015.

- [70] Classification de l'union européenne, <http://www.kémi.se/nclass/default.asp>.
- [71] IARC-CIRC: International agency for Research on cancer, Word HEALTH
Organisation-Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de la santé
: <http://www.iarc.fr/>
- [72] Fiche toxicologique IRERIS:<http://www.ineris.fr/>.
- [73] **D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot**, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER (1997).
- [74] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520.
- [75] **D. Chapman**, Water quality assessments et FNSPON second édition.
(UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [76] **I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt**, Environmental Inorganic Chemistrie: Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [77] **A. Kabata, H. Pendias**, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [78] **Nabil Ettlili**. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture de dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat de l'institut national de polytechnique de lorraine, P45.
- [79] **Rouquerol P., Luciani F., Llewellyn L., Denoye L J., Rouquerol R.** (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur.
- [80] **Bansal, R.C, Donnet, J.B, Stoekli, F**, 1988, Active carbon, New York, Marcel Decker.
- [81] **Coulson.J.M, Richardson. J.F.** Chemical Engineering, vol 3 2nd Edition, (1979).
- [82] **S. Babel, T.A. Kurniawan**. « Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water », a review. Journal of Hazardous Materials 97, 219-243. (2003).

[83] **M.W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue**, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, Journal of Asian Ceramic Societies Volume 3, Issue 3, 2015.

[84] Industrial alumina chemicals. ACS Monograph 184. 1986.

[85] **G.Crini, P.M. Badot**. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées », Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007).

[86] **A.Khalifaoui**, « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane », Thèse de doctorat, Université MENTOURI -Constantine, (2012).

[87] **E. Clervil**, « Synthèse de littérature sur l'utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux », Mémoire de master, Université Quisqueya, (2007).

[88] **Elmyre Clervil**, Projet de Fin d'Etudes « Synthèse de littérature sur l'utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».

[89] **BENMEZIANE .K, LEHLLALI .S**, « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes » mémoire de master, Université de Abderrahmane mira Bejaïa (2017).

[90] **Lizardo, R; Canellas, J; Mas, F; Torrallardona, D., & Brufau, J**. L'utilisation de la farine de caroube dans les aliments de sevrage et son influence sur les performances et la santé des porcelets. Journées de la recherche porcine, France, 34, 97-101 (2002).

[91] **Bouguettoucha, A., Reffas, A ; Chebli, D ; et al**. Adsorption of the cationic dye Ethyl Violet on acid and alkali-treated wild carob powder, a low-cost adsorbent derived from forest waste. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), vol. 36, no 1, p. 87 96 (2017).

[92] **Güzel, Fuat, Saygılı, Hasan, Saygılı, Gülbahar Akkaya, et al.** New low-cost nano porous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 206, p. 244-255 (2015).

[93] **Farnane, M., Tounsadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Elhalil, A., Saqrane, S ; Barka, N.** Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. 101, 9-20. *J. Ecological Engineering* (2017).

[94] <https://fr.depositphotos.com/184474370/stock-photo-carob-pods-and-carob-beans.html>.

[95] **Örnek, A., Özacar, M., & Şengil, İ. A.** Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. *Biochemical engineering journal*, 37(2), 192-200 (2007).

[96] <https://fr.depositphotos.com/221538616/stock-photo-composition-acorns-oak.html>.

[97] **Zulfikar M.A, Mariske E.D., Djajanti S.D.** « Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell », *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 31034 (3), 309-316 (2012).

[98] **Dexiang L; Wei Z., Xiaoming L; Qi Y; Xiu Y; Liang G; Guangming Z.** « Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste ». *Journal of Hazardous Materials* 177(2010)126–130.

[99] **Nuttawan P; Nuttakan N.** « Adsorption of Reactive Dye by Eggshell and Its Membrane ». *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 40(Suppl.):192–197 (2006).

[100]: **Mahtab A., Adel R.A.U. Sang Soo L. Sung-Chul K., Jin-Ho J., Jae E.Y; YongSik O.** « Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012)198–204 (2012).

[101] Flores-Canoa J.V;Leyva-Ramosa R;Mendoza-Barrona J;Guerrero-Coronado R.M ; Aragón-Pi ~na A;Labarada-Delgado G.J. «Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell». Applied Surface Science 276,682-690 (2013).

[102] J. P. Delpech, M. A. Figures et N. Mari. Technique du moulage, "Alginates et Bandes Plâtrées". Editions Eyrolles, Paris Août (2000).

[103] L. Payet, A. Pontona, F Agnely, P. Colinart et J.L. Grossiord. Caractérisation rhéologique 46-51.

[104] M. George ET T. Emilia Abraham. Polyconic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review. Journal of Controlled Release, 2006, Vol.114, p. 1-14.

[105] Jonchère V. « Identification de gène et de protéine de l'utérus impliqués dans le transfert minéral, la calcification de la coquille et la protection antimicrobienne de l'œuf de poule». Thèse de doctorat en Sciences de la vie (2010).

[106] Zulfikar M.A, Mariske E.D., Djajanti S.D. « Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell », Songklanakarin J.Sci.Technol.31034 (3), 309-316 (2012).

[107] M. BOUCHERDOUD Ahmed. Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux. Thèse doctorat, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem (2019).

[108] L. Ben Salah. L'effet des additions sur la stabilité structurale de l'hydroxyapatite synthétique, mémoire de mester, Université de Biskra (2016-2017).

[109] Y. Zhu, Z. Zhu, X. Zhao, Y. Liang, L. Dai, Y. Huang, « Characterization, dissolution and solubility of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solutions at 25 °C », J. Chem.Geo, 423, (2016) 34–48.

- [110] **M.R.R. Kooh, L.B.L. Lim, M.K. Dahri, L. Hoon, J.M.R. Lim, S. Bandara, Azollapinnata.** Waste and Biomass Valorization. 2015, 6:547–559. [122]: H. Daemi, M. Barikani, ScientiaIranica. 2012, 19 (6):2023-2028.
- [111] **Z. Qiusheng, L. Xiaoyan, Q. Jin, W. Jing, L. Xuegang.** RSC Adv. 2015, 5:2100-2112.
- [112] **M. Fertah, A. Belfkira, E.M. Dahmane, M. Taourirte, F. Brouillette.** Arabian Journal of Chemistry. 2017, 10:3707-3714.
- [113] **F. Bi, S.J. Mahmood, M. Arman, N. Taj, S. Iqbal,** Phys. Chem. Liq. 2007, 45, 453.
- [114] **M. Mathlouthi, J.L. Koenig** Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1986, 44, 7.
- [115] **T.A. Fenoradosoa, G. Ali, C. Delattre, C. Laroche, E. Petit, A. Wadouachi, P. Michaud,** J. App. Phycol. 2010, 22, 131.
- [116] **R. Kumar, M.A. Barakat.** Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal 226 (2013) 377–383.
- [117] **A. E. Ofomaja.** Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernelfibre: effect of fibre dose. Biochem. Eng. J. 40 (2008) 8-18.
- [118] **DERRICK, Michele R; DusanStulik, and James M. Landry.** Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, (2000), p 194.
- [119] **J. Deng, Y. Shao, N. Gao et al ;** Multiwalled carbon nanotubes as adsorbants for removal of herbicide diuron from aqueous solution, Chem. Eng. J. 193-194 (2012) 339-347.
- [120] **S. Alvarez-Torrellas, G. Ovejero, R. Garcia-Lovera et al ;** Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies, Clean Technol. Environ. Policy 18 (2016) 1085-1096.
- [121] **N. Djebri, M. Boutahala, N. Chelali et al ;** Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, Int. J. Biol. Macromol. 92 (2016) 1277-1287.
- [122] **I. A. W. Tan, B. H. Hameed, A. L. Ahmad,** Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, Chem. Eng. J. 127 (2007) 111-119.

[123] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. ChekirGhedira, R.

Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». *Journal of Water Science* 24,209-238. (2011).

[124] Sophie De Reguardati et William Barthe. «Les colorants organiques utilisés en teinturerie». *Museum National d'Histoire Naturelle* (2012).

Résumé

L'objectif de notre travail porte sur l'élimination du cuivre(II) par adsorption sur un matériau élaboré à partir de la coquille d'œuf qui est d'origine renouvelable et biodégradable. Nous nous sommes intéressés à l'encapsulation de la poudre de la coquille d'œuf par une matrice de polymère naturel qui est l'alginate de sodium, Les billes résultantes de cette combinaison présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les substances ciblées dans la solution. Le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch. L'étude cinétique de l'adsorption du cuivre (II) sur les billes composites a montré que la capacité maximale de rétention de ce métal est fortement dépendante des conditions optimales: $pH > 4$, masse de la poudre de la coquille d'œuf $\geq 4g$, temps de contact de 80min à température ambiante et une vitesse d'agitation modérée de 200 tour/min. Une diminution de taux d'adsorption pour des concentrations importantes de cuivre due à la saturation du support et donc une quantité des ions restant libre dans la solution, produisant un rendement faible. La quantité maximale adsorbée déduite de la forme linéaire du modèle de Langmuir était de 50 mg/g. L'adsorption du cuivre par les billes composites se réalise en monocouches du fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir et de type (L) selon la classification de Giles.

L'analyse thermodynamique a montré que la fixation du cuivre sur le biocomposite est spontanée et endothermique et que l'adsorption de ce métal se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

La valeur faible de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = 2,694 \text{ kJmol}^{-1} < 40 \text{ kJmol}^{-1}$) indique qu'il s'agit bien d'une physisorption.

Mots clés : Adsorption, cuivre(II), la poudre de la coquille d'œuf, Alginate de sodium.

Abstract

The objective of our work is the removal of copper(II) by adsorption on a material made from eggshell which is of renewable and biodegradable origin. We are interested in the encapsulation of the eggshell powder by a natural polymer matrix which is sodium alginate. The resulting beads of this combination present effective adsorption sites towards the targeted substances in the solution.

The adsorption process was carried out in batch mode. The kinetic study of copper (II) adsorption on the composite beads showed that the maximum retention capacity of this metal is strongly dependent on the optimal conditions: $pH > 4$, eggshell powder mass $\geq 4g$, contact time of 80min at room temperature and a moderate stirring speed of 200 rpm. A decrease in adsorption rate for high concentrations of copper due to saturation of the support and thus an amount of the ions remaining free in the solution, producing a low yield. The maximum adsorbed amount deduced from the linear form of the Langmuir model was 50 mg/g. The adsorption of copper by the composite beads takes place in monolayers as it obeys the Langmuir model and type (L) according to Giles' classification.

The thermodynamic analysis showed that the fixation of copper on the biocomposite is spontaneous and endothermic and that the adsorption of this metal occurs randomly on the active sites at the solid/liquid interface.

The low value of the standard enthalpy ($\Delta H^\circ = 2.694 \text{ kJmol}^{-1} < 40 \text{ kJmol}^{-1}$) indicates that this is indeed a physisorption.

Key words : Adsorption, copper(II), eggshell powder, sodium alginate