

Année Universitaire : 2020-2021

Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Etude cinétique et thermodynamique de
l'adsorption de cuivre par l'utilisation des billes
d'alginate comme matériaux.

Présenté par :

◆ Lafit Amine

Encadré par :

◆ Pr KHERBECHE Abdelhak

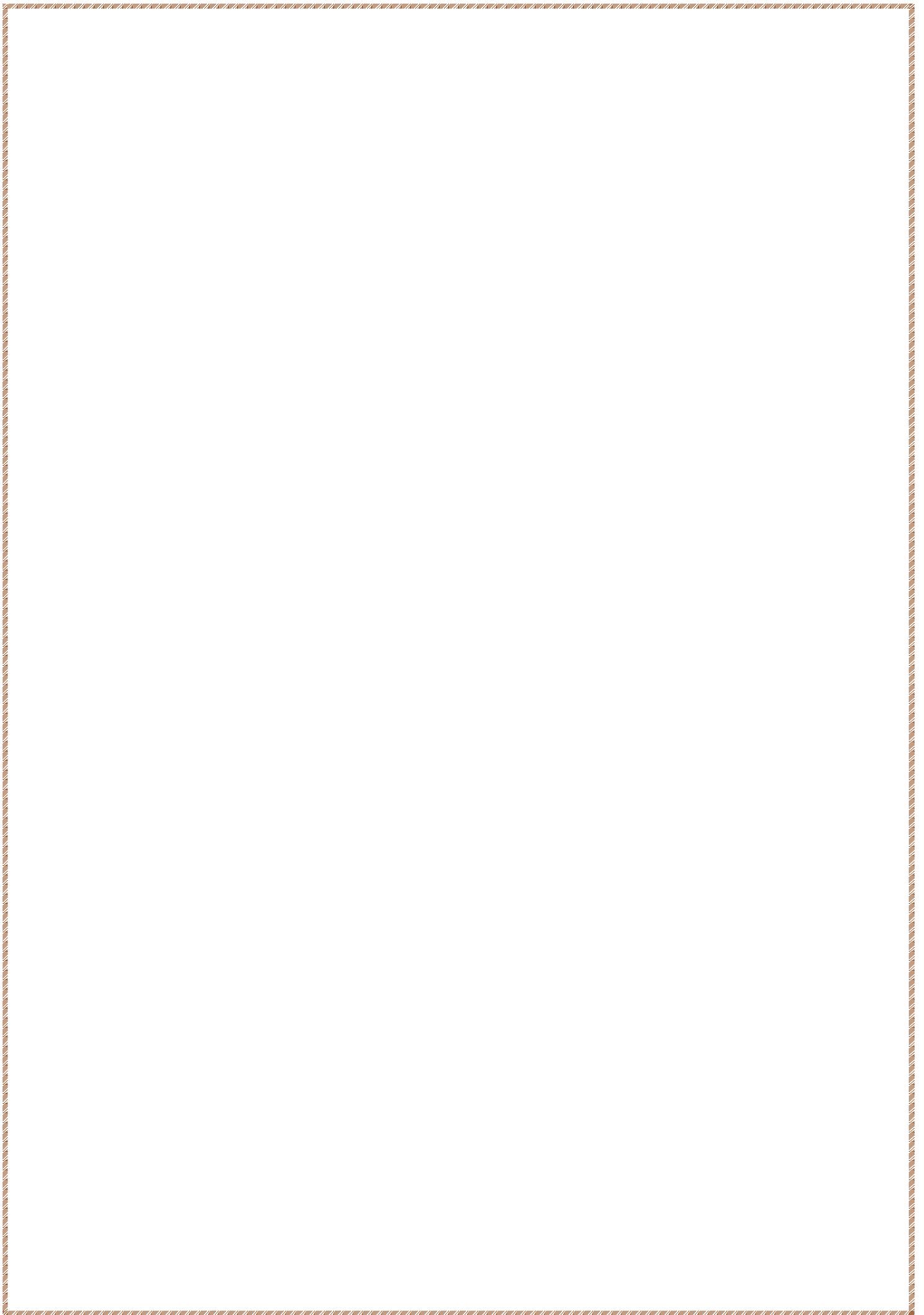
Soutenu Le 16 juillet devant le jury composé de :

◆ Pr KHERBECHE Abdelhak (EST Fès)

◆ Pr. OULMEKKI Abdellah (FST Fès)

◆ Pr. CHAOUQI Mohammed (FST Fès)

Stage effectué à : Laboratoire de Matériaux, Procédés, Catalyse et Environnement à EST FÈS



DEDICACE :

A Dieu le tout puissant, ta miséricorde et ta grâce m'ont fortifié dans la réalisation de ce travail.

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, pour tous les sacrifices déployés pour m'élever dignement et assurer mon éducation dans les meilleures conditions.

Aucune dédicace ne saurait exprimer à juste valeur tout l'amour, le respect et le dévouement que je porte pour eux.

A mes amis, pour le soutien moral dont vous avez toujours fait preuve, je vous souhaite un avenir plein de bonheur et de prospérité.

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

Remerciement :

D'abord, je profite de cette occasion pour adresser mes sincères remerciements à **Mr. MUSTAPHA IJJAJLI**, doyen de la faculté des sciences et techniques Fès, pour sa gestion sage et les bonnes conditions d'études qu'ils nous ont procurées. Ainsi tous les enseignants de département de chimie pour leurs conseils, soutiens et orientations.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements à :

Monsieur le Directeur de l'EST qui a eu la bienveillance de m'accorder ce stage.

Doctorante **Kenza Elhajjaji** qui m'a facilité l'intégration ainsi pour sa bienveillance durant mon stage, c'est grâce à elle et au travail proposé que ce stage a été si bénéfique.

Mes remerciements les plus cordiaux s'adressent à mon encadrant **Pr. KHERBECHE Abdelhak** chef de la filière génie des procédés à **EST Fès** pour sa disponibilité, son aide, ses conseils précieux, ses critiques constructives, ses explications et suggestions pertinents ainsi que pour ses qualités humaines et morales que j'ai appréciées.

Par ailleurs, nous tenons à remercier les professeurs **Mr. OULMEKKI Abdellah** et **Mr. CHAOUQI Mohammed** pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Toute mes amies et mes camarades de la promotion pour tous les moments de partage, d'échange et de joie que nous avons vécus ensemble durant tout le cursus.

Sans oublier les opérateurs du laboratoire pour leurs aides et leurs conseils, en particulier je tiens à remercier avec honneur et privilège :

- Monsieur Omar Boualam

Liste des abréviations :

- ✚ **ALG** : Alginate.
- ✚ **GO** : Oxyde de graphène.
- ✚ **VO** : Oxyde de vanadium.
- ✚ **Matériau.1** : Mélange d'alginate avec l'oxyde de graphène et l'oxyde de vanadium (ALG/VO/GO).
- ✚ **Matériau.2** : Mélange d'alginate avec l'oxyde de graphène (ALG/GO).
- ✚ **OI** : L'osmose inverse.
- ✚ λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.
- ✚ **Q** : La capacité d'adsorption.
- ✚ **R (%)** : Rendement ou le taux d'élimination.

Liste des figures :

Fig.1 : Structure chimique de l'alginate de sodium.	25
Fig.2 : Structure chimique d'oxyde de graphène.....	27
Fig.3 : Structure cristalline d'oxyde de vanadium.....	28
Fig.4 : Détermination de la longueur d'onde maximale $A=f(\lambda)$	35
Fig.5 : La courbe d'étalonnage $A=f(C)$	35
Fig.6 : Détermination de temps d'équilibre $R (\%) =f(t)$	36
Fig.7 : La capacité d'adsorption pour chaque matériau $q(\text{mg/g}) =f(t)$	37
Fig.8 : Détermination de la dose d'adsorbant pour le matériau.1, $R (\%)$ et $q (\text{mg/g}) =f(\text{mads})$	38
Fig.9 : Détermination de la dose d'adsorbant pour le matériau.2, $R (\%)$ et $q (\text{mg/g}) =f(\text{mads})$	38
Fig.10 : Effet de pH sur l'adsorbant de cuivre pour les deux matériaux, $R (\%) =f(\text{pH})$	39
Fig.11 : Effet de la température sur l'adsorbant de cuivre pour les deux matériaux, $R (\%) =f(T)$	40
Fig.12 : L'étude graphique des paramètres étudié à notre expérience.....	41
Fig.13 et 14 : L'étude des effets d'interaction d'ordre 1 entre le pH et la Température.....	41

Liste des schémas :

Schéma 1 : Principe de l'électrodialyse.	18
Schéma 2 : Illustration de phénomène d'adsorption.	21
Schéma 3 : La fabrication d'alginate de sodium.	26

Liste des tableaux :

Table 1 : Les normes des rejets de métaux lourds dans les eaux usées selon (OMS). ...	7
Table 2 : Utilisation industrielle de quelques métaux lourds.	9
Table 3 : les différents métaux lourds, leur source ainsi leur risque sanitaire.	14
Table.4 : Le plan d'expérimentation.	33
Table.5 : La cinétique d'adsorption a différents pH pour les deux matériaux.	42
Table.6 : L'isotherme d'adsorption pour les deux matériaux.	43
Table.7 : La thermodynamique d'adsorption a différentes températures pour les deux matériaux.	44

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE. I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I. L'eau et environnement :.....	3
1. L'eau en tant que source vitale :.....	3
2. Qualité physico-chimique :	3
a) Procédé physique :.....	4
b) Procédé chimique :.....	4
c) Procédé physico-chimique :	4
3. Qualité microbiologique :.....	4
a) Les coliformes totaux :.....	4
b) Les coliformes fécaux (E. coli) :	5
c) Les streptocoques fécaux (E.I) :.....	5
d) Les bactéries Clostridium sulfite réducteurs (ou leurs spores):	5
e) Les microorganismes revivifiables :.....	5
4. Les types de contaminations :.....	5
a) Pollution chimique :.....	5
b) Pollution bactériologique :	6
5. La teneur en eau selon l'organisme mondiale de la santé (OMS) :.....	6
6. L'intérêt de cette recherche :	7
II. Métaux lourds :.....	7
1. Définition :	7
2. Les différents métaux lourds et leurs sources :.....	8
a) Le cadmium :.....	9
b) Le mercure :.....	10
c) Le nickel :.....	11
d) Le plomb :	12
e) Le cuivre :.....	12
3. Les méthodes pour résoudre le problème de la purification des eaux usées :.....	14
a) Précipitation des métaux lourds :.....	14
b) L'échange d'ions :	16
c) L'osmose inverse :.....	17
d) L'électrodialyse :	18
e) L'adsorption :	19

III.	Adsorption :	20
1.	Types d'interactions :	20
2.	Mécanisme d'adsorption :	21
3.	L'équilibre chimique :	21
4.	Isotherme d'adsorption :	21
a)	Isotherme de Langmuir :	22
b)	Isotherme de Freundlich :	22
5.	Cinétique d'adsorption :	23
6.	Thermodynamique d'adsorption :	23
IV.	Matériau et méthodes :	24
1.	Alginate :	24
a)	Origine :	25
b)	Propriétés :	25
c)	Composition chimique :	25
d)	Structure chimique :	25
d)	Procédé de fabrication :	26
e)	Utilisation :	27
2.	Oxyde de graphène GO :	27
3.	Oxyde de vanadium VO :	28
CHAPITRE. II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		29
1.	L'adsorption de Cuivre par l'utilisation des billes d'alginate :	30
a)	Matériels utilisés :	30
b)	Préparation des billes d'alginate :	30
c)	Détermination de la longueur d'onde maximale :	31
d)	Vérification de la loi de Beer-Lambert :	31
e)	Expériences d'adsorption d'ion de Cu^{2+} par lots :	32
f)	Effet de la dose d'adsorbant :	32
g)	Effet de pH :	32
h)	Effet de la Température :	32
i)	Plan d'expérience (Nemrod) :	33
CHAPITRE. III : ADSORPTION DES IONS DE CUIVRE SUR LES BILLES D'ALGINATES		34
1.	La longueur d'onde maximale :	35
2.	La loi de Beer-Lambert :	35
3.	Le temps de contact :	36

4.	Effet de la masse d'adsorbant :.....	37
5.	Effet de pH :	39
6.	Effet de la température :.....	40
7.	Plan factoriel complet :	41
8.	La cinétique d'adsorption :.....	42
9.	Isotherme d'adsorption :.....	42
10.	Thermodynamique d'adsorption :.....	43
	Conclusion :	45

INTRODUCTION GENERALE

L'eau potable répond à des très grandes exigences de qualité. Cependant, les eaux brutes qu'elles soient souterraines ou superficielles ne remplissent pas toujours les critères requis en termes de qualité chimique et aussi ne répond pas au critère selon l'organisme mondiale de la santé (OMS) respective pour les rejets de métaux lourds dans les eaux usées.

Il est nécessaire d'effectuer des analyses qui révèlent la présence des métaux lourds, des matières minérales, des matières organiques en suspension ou en solution et éventuellement des micro-organismes.

C'est la raison pour laquelle l'eau doit être traitée avant d'être consommée.

Les matériaux d'alginate ont été largement utilisés pour les applications de traitement de l'eau en raison de leur biocompatibilité et de leur coût relativement faible par rapport à d'autres matériaux polymères.

À cette fin, le GO peut avoir un potentiel. Depuis sa découverte, le GO a attiré beaucoup d'attention en raison de ses applications potentielles dans l'électronique, le stockage d'énergie et les membranes de traitement de l'eau.

Mon stage a été réalisé au sein de l'EST, il a pour objectif l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de cuivre par l'utilisation des billes d'alginate comme matériaux.

Ce rapport se présente comme suit :

- ❖ Dans la première partie nous allons présenter l'intérêt de l'eau en tant que source vitale ainsi les différents types de contaminations ;
- ❖ Dans la deuxième partie nous décrivons les différents métaux lourds et leurs sources ainsi les méthodes pour le résoudre.
- ❖ Dans la troisième partie nous avons expliqué le mécanisme d'adsorption.
- ❖ Enfin dans la dernière partie nous allons consacrer à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de cuivre par l'utilisation des billes d'alginate comme matériaux.

CHAPITRE. I : SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'eau et environnement :

1. L'eau en tant que source vitale :

L'eau potable est un bien vital, c'est une ressource indispensable pour la vie, l'eau est nécessaire à la vie humaine, animale, plantes, et pour l'utilisation domestique et industrielle mais peut être un facteur de maladie si sa qualité est mauvaise.

L'eau est présente partout : 72 % de la surface de la Terre est recouverte d'eau, elle représente 1380 millions de km³. [1]

L'essentiel toutefois est constitué d'eau de mer (97,2 %) et de glace (2,15 %) inutilisables directement, L'eau douce, facilement disponible (lacs, fleuves, certaines eaux souterraines), ne représente que 0,07 % de la ressource totale soit environ un million de km³. [1]

70 % en moyenne de notre corps est constitué d'eau soit pour une personne de 70 kg, l'eau représente 49 kg, L'être humain est capable de rester en vie 1 mois sans manger, mais seulement 3 jours sans boire. [1]

H₂O est un élément complexe, c'est le solvant universel grâce à sa bipolarité H⁺ - OH⁻, la glace flotte sur l'eau (c'est le seul élément dont la densité à l'état solide est plus faible que celle à l'état liquide).

A l'état naturel, elle est présente sous différents états : solide (glace, neige, grêle, brouillards givrants, etc...), gazeux (vapeur d'eau), liquide, ainsi que des états intermédiaires et à chaque fois l'agencement des molécules d'eau et l'architecture des cristaux d'eau sont différents même à l'état liquide.

En plus d'être le constituant essentiel des cellules, l'eau remplit plusieurs fonctions :

- ❖ Elle participe aux nombreuses réactions chimiques dans le corps humain,
- ❖ Elle assure le transit d'un certain nombre de substances dissoutes indispensables aux cellules,
- ❖ Elle permet l'élimination des déchets métaboliques et des toxines,
- ❖ Elle aide au maintien d'une température constante à l'intérieur du corps.
- ❖ Elle facilite la circulation et la digestion des aliments...

2. Qualité physico-chimique :

L'eau potable répond à des très grandes exigences de qualité. Cependant, les eaux brutes qu'elles soient souterraines ou superficielles ne remplissent pas toujours les critères requis en termes de qualité chimique et microbiologique. [2]

Il est nécessaire d'effectuer des analyses qui révèlent la présence de gaz, des matières minérales, des matières organiques en suspension ou en solution et éventuellement des micro-organismes. [2]

C'est la raison pour laquelle l'eau doit être traitée avant d'être consommée.

Les techniques de traitement des eaux diffèrent selon l'origine de l'eau à traiter :

- ❖ Eau de surface ;
- ❖ Eau souterraine ;
- ❖ Eau de mer.

Mais d'une manière générale, ces différents types d'eau se regroupent sous trois grands types de traitement :

a) Procédé physique :

Pour éliminer les éléments solides en suspension dans l'eau brute ou formés au cours de traitement on doit suivre les étapes suivantes : [2]

- ❖ Aération ;
- ❖ Décantation ;
- ❖ Filtration ;

b) Procédé chimique :

Pour transformer les éléments en solution dans l'eau en des corps solubles inoffensifs ou des corps insolubles qui précipitent, on peut suivre les méthodes suivantes : [2]

- ❖ Oxydation (chlore ou dérivés, KMnO_4 ,...) ;
- ❖ Modification du pH (soude, acide sulfurique, acide chlorhydrique,...).

c) Procédé physico-chimique :

- ❖ Coagulation (sulfate d'alumine, chlorure ferrique,...) ;
- ❖ Floculation (Algate, poly-électrolytes anionique,...); [2]

3. Qualité microbiologique :

Les microorganismes recherchés dans l'analyse bactériologique des eaux sont les germes indicateurs de la pollution fécale puisque ces bactéries accompagnent toujours les germes pathogènes et leur nombre est beaucoup supérieur par rapport à ces derniers. [3]

- ❖ Les coliformes totaux ;
- ❖ Les coliformes fécaux (E. coli) ;
- ❖ Les streptocoques fécaux (Entérocoques intestinaux) ;
- ❖ Les anaérobies sulfite-réducteurs (Clostridium perfringens) ;
- ❖ Les microorganismes revivifiables.

a) Les coliformes totaux :

Les coliformes regroupent plusieurs espèces bactériennes de la famille des Enterobacteriaceae. Ce sont des bactéries lactose-positives pouvant former des colonies en aérobiose à 37C° avec

production d'acide si le milieu est gélosé (milieu de culture lactose sélectif et différentiel) ou bien la production d'acide et de gaz si le milieu est liquide (milieu liquide bilié lactosé au vert brillant).

Ce sont des micro-organismes aérobies et anaérobies facultatifs, en forme de bâtonnet, Gram-, non sporulés et dépourvus d'oxydase. [3]

b) Les coliformes fécaux (E. coli) :

Ils ont la même définition que les coliformes totaux. Ces coliformes sont capables de se développer à 44°C, alors qu'aucune croissance n'est observée à cette température pour les souches non fécales. La principale bactérie coliforme spécifiquement d'origine fécale est Escherichia coli.

[3]

c) Les streptocoques fécaux (E.I) :

Il s'agit d'un ensemble des bactéries de forme sphérique ou cocci, Gram+, disposés en pair ou en chaînette, ne possédant pas de catalase capable de croître à 37 °c en 48h. Leur présence dans l'eau indique une pollution d'origine fécale. [3]

d) Les bactéries Clostridium sulfito réducteurs (ou leurs spores):

Ce sont des germes anaérobies appartenant à la famille des Bacillacées et au genre Clostridium et formant des spores, ils sont présents dans la matière fécale humaine et animale, ainsi que dans les eaux usées et le sol. A la différence des Escherichia coli et autres organismes coliformes, les spores survivent dans l'eau pendant longtemps, car elles sont plus résistantes que la forme végétative à l'action des facteurs chimiques et physiques, alors leur présence dans l'eau désinfectée peut donc montrer que le traitement est déficient. Ils constituent un bon indicateur de l'efficacité de la désinfection. [3]

e) Les microorganismes revivifiables :

Toute bactérie aérobie, levure ou moisissure, capable de former des colonies dans un milieu de culture nutritif gélosé. Le but de la recherche de ces microorganismes aérobies non pathogènes dits revivifiables représente la teneur moyenne en bactéries d'une ressource naturelle. [3]

4. Les types de contaminations :

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire.

La pollution de l'eau peut se présenter sous différentes formes notamment chimiques, mais aussi bactériologiques. [3]

a) Pollution chimique :

Cette pollution peut avoir des origines diverses :

- ❖ La pollution industrielle : avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le polychlorobiphényles (PCB) rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines
- ❖ La pollution agricole : avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.
- ❖ La pollution domestique : avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...
- ❖ La pollution accidentelle : avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème

b) Pollution bactériologique :

Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux.

Cette pollution provient principalement des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux. [3]

5. La teneur en eau selon l'organisme mondiale de la santé (OMS) :

Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, mises à jour en 2006 sont la référence en ce qui concerne la sécurité en matière d'eau potable.

Ce tableau montre les valeurs limites des rejets de différents métaux lourds dans les eaux usées.[4]

Paramètre	Unités	Valeurs limites
Plomb	mg/l	0.5
Fer	mg/l	3
Mercure	mg/l	0.01
Cuivre	mg/l	0.5
Zinc	mg/l	3
Chrome hexavalent	mg/l	0.2

Table 1 : Les normes des rejets de métaux lourds dans les eaux usées selon (OMS).

6. L'intérêt de cette recherche :

Mon stage a été réalisé à l'EST, il a pour objectif l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds (Cuivre) par l'utilisation des billes d'alginate comme matériau.

II. Métaux lourds :

1. Définition :

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la densité est supérieure à 5000 kg/m^3 . Ils sont naturellement présents dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Généralement émis sous forme de particules très fines, ils sont transportés par le vent et se répandent dans les sols et les milieux aquatiques. [5]

Certains métaux sont essentiels à l'organisme, d'autres n'ont aucune fonction biologique. Mais même s'ils sont essentiels, ils peuvent être toxiques à forte concentration ; mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle dépend aussi de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement.

Leur définition n'est pas basée sur la chimie mais sur un concept industriel. Comme indiqué précédemment, ils sont souvent définis comme des éléments métalliques dont la densité est supérieure à 5000 kg/m^3 , mais ce seuil est parfois réduit à 4000 kg/m^3 . Selon la définition historique, il n'existe que trois métaux lourds : le mercure, le plomb et le cadmium. La

classification périodique des éléments identifie également comme métaux lourds tous les éléments compris entre le cuivre (Cu) et le plomb (Pb). Enfin, certains les définissent comme tous les éléments métalliques de la quatrième période du tableau périodique.

L'Europe a proposé une définition qui est retenue pour le droit européen et celui des États membres : " un métal lourd désigne tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome hexavalent, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain, ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses ". [5]

Concernant leur utilisation, tous les métaux lourds sont naturellement présents à l'état de traces dans l'environnement. Cependant, pour beaucoup d'entre eux, l'activité humaine a fortement augmenté leur présence. Ils sont utilisés dans de nombreux matériaux de la vie courante, purs ou sous forme d'alliages. Ils peuvent être utilisés dans les aciers inoxydables, les matériaux de construction, les munitions, les matériaux médicaux, les bijoux...

La combustion de matières fossiles solides ou liquides (charbon, pétrole) peut également contribuer à la libération de métaux dans l'environnement, via les cendres, les vapeurs et les fumées.

L'impact des métaux lourds sur la santé dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans la chaîne alimentaire. Certains éléments ne jouent aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure, le plomb, le cadmium ou le cuivre, tandis que d'autres sont essentiels (appelés oligo-éléments) comme le sélénium ou le fer. Enfin, certains sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme et sont donc utilisés en médecine, comme le titane et l'or par exemple. [5]

2. Les différents métaux lourds et leurs sources :

Depuis de nombreuses années, les industries situées à proximité des cours d'eau (pour le refroidissement et le transport) y déversent leurs effluents. Le tableau suivant donne exemples d'utilisations industrielles de certains métaux lourds. [5]

Métal lourd	Utilisation industrielle
Cadmium	Traitement de surfaces, accumulateurs, stabilisants PVC, pneumatique, huiles de moteurs, alliages, pigments, cellules photoélectriques.
Mercure	Peintures, amalgame dentaire, pharmacie, pâtes à papier, électrolytes, agrochimie.
Nickel	Galvanoplastie, industrie du papier, automobiles, raffineries de pétrole, engrais.
Plomb	Accumulateurs, peintures, tôles, manutentions, soudures, imprimerie, miroiterie, cristallerie, céramique, raffinerie pétrole.
Cuivre	Alliage, fils électrique, canalisations, pesticides, photographie, tannerie.

Table 2 : Utilisation industrielle de quelques métaux lourds.

a) Le cadmium :

Le cadmium est un élément très toxique qui n'a aucune fonction connue dans l'organisme. Lorsqu'il pénètre dans l'organisme, par ingestion ou inhalation, il passe dans la circulation sanguine et s'accumule dans le foie, et provoque également des lésions rénales. Il forme des composés métalliques avec l'urée.

Il est également très proche du calcium, et à ce titre, il est capable d'interagir avec le calcium contenu dans les os. Il peut ainsi remplacer le calcium osseux et modifier les propriétés mécaniques du squelette en créant une porosité osseuse, des déformations osseuses, des fractures et un rabougrissement progressif du corps.

Le cadmium est toxique à faible dose pour de nombreuses espèces animales et végétales. Les troubles du squelette décrits ci-dessus peuvent affecter de nombreuses espèces, comme les vairons, à des niveaux actuellement présents dans l'environnement. On constate également une mortalité aiguë de nombreuses espèces de poissons due à la pollution par le cadmium. Cet élément est également présent dans les denrées alimentaires, notamment le riz. Les huîtres peuvent contenir dans les eaux les moins polluées une quantité de cadmium de l'ordre de 0,05mg/kg, et parfois 5mg/kg dans les eaux les plus polluées. [5]

La pollution environnementale par le cadmium a diminué depuis les années 1980, en raison de l'abandon du cadmium dans les pigments de peinture et aussi du remplacement des batterie au

cadmium par des batterie au lithium. Mais cette pollution reste préoccupante, notamment dans les coquillages et les organismes situés au sommet de la chaîne alimentaire. Les origines de la pollution par le cadmium sont multiples :

- ❖ Agriculture : engrais, boues d'épandage ;
- ❖ Pollution atmosphérique : combustion de produits pétroliers, incinération des ordures ménagères, combustion du charbon, industries sidérurgiques, batteries ;
- ❖ Pollution aquatique : industries, fabrication des engrais phosphatés. [5]

La majeure partie du cadmium accumulé par l'homme provient des activités agricoles (engrais phosphatés, épandage de boues) et industrielles (métallurgie). L'absorption du cadmium par l'organisme se fait principalement par l'alimentation et est fortement augmentée par le tabagisme. Les plantes à feuilles vertes (laitue, choux, épinards) et les céréales ou champignons sont la principale source de cadmium.

b) Le mercure :

Le mercure est un métal argenté brillant, le seul à se présenter sous forme liquide dans des conditions normales de température et de pression. On peut le trouver sous forme native, ionique ou oxydée. [5]

Le mercure est naturellement présent dans l'environnement, principalement dans les roches souterraines. Certains affleurements en contiennent des quantités importantes et ont pu être utilisés comme mines de mercure. Les principales sources naturelles d'émission sont les volcans, le dégazage progressif de la croûte terrestre et certains geysers.

Le mercure est utilisé de diverses manières :

- ❖ En médecine : il a longtemps été utilisé comme antiseptique (mercurochrome) ; depuis 2006, ce produit n'est plus commercialisé en France et aux États-Unis. Il entre également dans la composition des amalgames dentaires (45-50% de la composition). Auparavant, il était également utilisé comme fluide dans les thermomètres en raison de sa capacité à se dilater sous l'effet de la chaleur ; cet usage a été abandonné et les thermomètres à mercure sont désormais interdits. Cependant, on le trouve encore parfois dans certains tensiomètres ;
- ❖ Certaines piles ;
- ❖ Les lampes à vapeur de mercure. [5]

Le mercure n'est pas un oligo-élément. Il est toxique sous toutes ses formes organiques et pour tous ses états chimiques. Son utilisation est réglementée et plusieurs directives européennes limitent son utilisation. Néanmoins, la toxicité du mercure dépend de son oxydation.

Sous forme de vapeur, le mercure est toxique pour les voies respiratoires et se solubilise dans le sang ; il attaque alors les reins, le cerveau et le système nerveux. Chez la femme enceinte, il traverse la barrière placentaire pour atteindre le fœtus. Le lait maternel peut également être contaminé. [5]

Toute la planète est concernée par la pollution au mercure, même les zones polaires sont fortement imprégnées. Cette pollution est durable car le mercure n'est pas biodégradable et peut recontaminer plusieurs fois la chaîne alimentaire.

Les principales sources de pollution de l'environnement sont :

- ❖ Le raffinage et la combustion des combustibles fossiles (selon l'EPA, la seule production annuelle de pétrole aux États-Unis peut émettre jusqu'à 10 000 tonnes de mercure par an dans l'environnement) ;
- ❖ Les activités minières, notamment l'orpaillage ;
- ❖ Incinérateurs ;
- ❖ Les procédés industriels ;
- ❖ Recyclage ;
- ❖ Souvenirs industriels. [5]

c) Le nickel :

Le nickel représente 0,8 à 0,9% de la croûte terrestre. La source naturelle prédominante est l'érosion éolienne des sols (77% des émissions naturelles). Quant aux sources d'émissions, deux secteurs prédominent : la transformation de l'énergie (raffinage du pétrole et production d'électricité), et l'industrie manufacturière (métallurgie, agroalimentaire, minéraux non métalliques, matériaux de construction et produits chimiques). [5]

Le nickel pur est utilisé dans certaines cordes de guitare électrique, mais aussi dans le fil dentaire, les spatules, les aimants et les écrans magnétiques. Il est également utilisé comme élément chauffant (grille-pain, radiateur, sèche-cheveux) ou comme revêtement sur les écouteurs. Enfin, on le trouve dans les pièces de monnaie, notamment les pièces américaines et canadiennes et les pièces de 1 et 2 euros.

En tant qu'alliage, le nickel est utilisé en bijouterie avec de l'or pour obtenir une bonne résistance mécanique et des couleurs originales ; l'or allié au nickel donne de l'or blanc. Il est également présent dans certains aciers spéciaux (coffres-forts, portes blindées, chars, etc.), dans les piles (nickel-cadmium, nickel-zinc, par exemple), ainsi qu'en catalyse et photochimie, et dans la fabrication de certains savons.

En très petites quantités et sous des formes assimilables, le nickel est considéré comme un oligo-élément pour les animaux et les plantes. Le corps humain contient moins de 500µg de nickel.

Le nickel, métal simple, est peu toxique, mais possède un fort pouvoir allergisant. L'ingestion de sels de nickel dilués dans l'eau provoque des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhées). Plus de 12% de la population générale est allergique au nickel, la réaction la plus fréquente étant la dermatite de contact. [5]

Certains composés du nickel sont cependant très toxiques. C'est le cas du nickel tétra-carbonyle présent dans les vapeurs et fumées, qui est un cancérigène avéré. Les poussières de nickel sont allergènes et cancérigènes. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque de cancer du poumon et du nez (travailleurs des raffineries). [5]

d) Le plomb :

Le plomb présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère, le plomb est l'un des plus anciens métaux connus, on l'a en effet retrouvé dans des pigments recouvrant des tombes préhistoriques. [5]

Il a été utilisé dans l'essence pour ses propriétés antidétonantes jusqu'à dans les années 1990, il est interdit dans les carburants depuis 2000. Sa présence dans l'environnement a donc fortement diminué au cours des dix dernières années. En 1990, les émissions de plomb provenant du transport routier étaient prédominantes : 90% des émissions totales. Aujourd'hui, les émissions de plomb du transport routier sont quasiment nulles. Aujourd'hui, le plomb est principalement émis par le secteur industriel : métallurgie, production de matériaux et utilisation de minéraux non métalliques.

Le plomb est l'un des contaminants les plus toxiques de l'environnement. Il peut également agir en synergie avec d'autres métaux et polluants, tels que le cuivre, le cadmium ou le sélénium.

Il n'est pas biodégradable et sa demi-vie géochimique est d'environ 7 siècles. Les champignons sont de bons stockeurs de plomb et jouent un rôle important dans le cycle toxique. La biodisponibilité du plomb pour les plantes est très importante, surtout dans des conditions acides.

Le plomb est également très toxique pour de nombreux invertébrés, en particulier les invertébrés d'eau douce, et les amphibiens. Enfin, l'ingestion de grenaille de plomb est particulièrement toxique pour les oiseaux. [5]

e) Le cuivre :

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est essentiel au développement de la vie sur terre. C'est le plus ancien métal utilisé par l'homme

Le cuivre est utilisé à 98% sous forme de corps métallique simple ou dans des alliages, généralement en raison de ses propriétés physiques : malléabilité, ductilité, conductivité et résistance à la corrosion. On le retrouve notamment dans : [5]

- ❖ Les équipements électriques et électroniques (électro-aimants, relais, barres omnibus, interrupteurs, circuits imprimés) ;
- ❖ La fabrication d'éléments chauffants pour ordinateurs, de tubes à vide, de tubes cathodiques ;
- ❖ Architecture : toitures, paratonnerres ;
- ❖ Bijoux, instruments de musique ;
- ❖ Composés chimiques : compléments alimentaires et fongicides pour l'agriculture (sulfate de cuivre, carboxylates de cuivre) ;
- ❖ Médecine : fabrication de composés antimicrobiens, marqueur radioactif, fabrication de certains stérilets ;
- ❖ Équipement de cuisine.

A très faible dose, le cuivre est un oligo-élément bien connu. Le corps humain contient environ 150mg de cuivre sous diverses formes, les besoins quotidiens étant d'environ 2mg pour l'adulte. Le cuivre est essentiel au fonctionnement de l'organisme : système nerveux, système cardiovasculaire, croissance osseuse, immunité, régulation métabolique, appareil reproducteur.

Cependant, le cuivre peut également être toxique. En effet, il va augmenter la formation d'espèces réactives de l'oxygène, responsables du stress oxydatif. Les intoxications aiguës sont rares en raison de la réaction de l'organisme : la contamination par des poussières de cuivre peut provoquer un état fébrile, autrefois appelé " fièvre du fondeur ". De fortes doses de cuivre peuvent provoquer des lésions irréversibles des reins et du foie et entraîner la mort.

Le cuivre peut être écotoxique même à faible dose, notamment pour certains organismes aquatiques et pour les mousses et les lichens. L'application excessive de cuivre dans l'agriculture peut conduire à l'accumulation de cuivre dans le sol, ce qui entraîne des effets toxiques chez les animaux. Des effets ont été observés chez les moutons. On trouve également des concentrations excessives dans le fumier en raison de l'utilisation du cuivre comme complément alimentaire chez les porcs. [5]

Ce tableau sous dessous résume les différents métaux lourds, leur source ainsi leur risque sanitaire : [5]

Composé	Source	Risque sanitaire
Cadmium	-Alimentation. -Alliages, revêtements. -Pigments.	-Très toxique. -Troubles osseux. -Cancérogène.
Mercure	– Alimentation (poissons). – Dispositifs médicaux. – Piles. – Lampes.	– Toxique pour les voies respiratoires, les reins et le cerveau. – Toxique pour le fœtus.
Nickel		
Plomb	– Habitations : tuyaux, peintures anciennes. – Batteries. – Pigments et composés chimiques.	– Saturnisme : baisse du QI, anémie, troubles du comportement, problèmes rénaux, pertes auditives.
Cuivre	– Produits médicaux. – Tubes et tuyaux. – Ustensiles de cuisine.	– Hépatotoxique et néphrotoxique. – Irritant. – Reprotoxique.

Table 3 : les différents métaux lourds, leur source ainsi leur risque sanitaire.

3. Les méthodes pour résoudre le problème de la purification des eaux usées :

Les métaux lourds, malgré leurs faibles concentrations, sont des éléments toxiques qui sont à l'origine d'un grand nombre de maladies, provoquent des maladies graves telles que des troubles respiratoires et digestifs, Ils présentent également un risque d'écotoxicité pour les plantes, les sols et les espèces aquatiques. Afin d'éliminer ces métaux lourds présents dans les effluents, il existe plusieurs procédés tertiaires tels que la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse et l'adsorption. Ces procédés sont coûteux, complexes et sont eux-mêmes une source de pollution secondaire.

a) **Précipitation des métaux lourds :**

Cette méthode consiste à précipiter les métaux dissous que l'on trouve principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets de l'hydrométallurgie, les fumées et les eaux de lavage des ordures ménagères.

Le procédé le plus fréquent consiste, par simple neutralisation de ces effluents acides, à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes. Les pH de précipitation maximale de tous les métaux ne coïncident pas, il faut chercher donc une zone de pH optimale. Parfois, deux ajustements de pH et deux étapes de séparation des floes sont nécessaires. [6]

Il est donc nécessaire de rechercher une zone optimale de pH de réaction, qui peut varier de 7 à 10,5 en fonction des valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles.

L'utilisation d'une coprécipitation des carbonates sous forme d'hydroxycarbonates moins solubles est utilisée, le seuil d'élimination peut être amélioré, ce qui est le cas pour le plomb

Les hydroxydes de métaux lourds étant généralement insolubles, la précipitation par ajout de chaux est souvent utilisée.

La réaction est comme suit :



La solubilité du métal, c'est-à-dire la concentration du métal présent sous toutes ses formes dans la solution, dépend donc fortement du pH.

Les valeurs résiduelles des métaux ionisés peuvent varier de 0,1 à 2 mg/l selon les métaux, et ce indépendamment des hydroxydes qui peuvent rester en dispersion colloïdale selon la qualité de la floculation et de la décantation. Cependant, dans certains pays, les niveaux résiduels recherchés pour des métaux tels que le cadmium, l'argent ou le mercure, deviennent beaucoup plus sévères.

La précipitation peut alors se faire sous forme de composés soufrés extrêmement peu solubles, qui permettent la précipitation des métaux avec une faible complexation et dans une zone de pH étroite. [6]

Les facteurs influencent sur le processus de précipitation, il en existe cinq :

- ❖ Le choix du réactif ;
- ❖ La température : Le produit de solubilité dépend en effet de la température qui influence également la cinétique de la réaction (loi de Le Châtelier).
- ❖ Le degré de valence du métal dans l'eau : En effet, en fonction de leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles dans l'eau. Par exemple le chrome, qui sous sa forme hexavalente $(CrO_4)^{2-}$ est beaucoup plus soluble que sous sa forme trivalente (Cr^{3+}) . Pour extraire le chrome dans un procédé de précipitation, il est donc préférable de réduire d'abord le chromate (Cr VI) en Cr III avec l'utilisation du SO_2 à faible pH ;

- ❖ Le potentiel zêta du précipité colloïdal initial de métaux lourds : En effet, dans de nombreuses installations d'élimination des métaux lourds, l'un des problèmes importants pour atteindre les limites souhaitées pour les effluents est l'état colloïdal des produits précipités qui n'ont pas été correctement neutralisés, coagulés et floculés ;
- ❖ La formation éventuelle d'ions complexes : Ce processus est courant lorsqu'on a affaire à des eaux usées chargées en métaux lourds et contenant également de l'ammoniac, des fluorures et des cyanures. Par exemple, le fer peut être complexé sous forme d'ions ferrocyanure qui sont plutôt solubles et restent en solution jusqu'à leur destruction par un traitement chimique. [6]

b) L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont retirés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives.

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi de l'équilibre chimique, c'est-à-dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des différents ions atteignent certaines proportions précises. [7]

La capacité d'échange est la caractéristique la plus importante d'un échangeur d'ions. Elle correspond à la capacité de rétention des ions jusqu'à saturation. Elle dépend du type d'échangeur (pour les échangeurs d'ions fortement acides ou fortement basiques : le taux de régénération, la composition de l'eau à traiter, la vitesse de filtration...).

Concernant la régénération :

- ❖ Échangeurs cationiques : à l'aide d'un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ;
- ❖ Échangeurs anioniques : généralement avec de la soude. [7]

Les échangeurs d'ions actuels sont principalement basés sur le polystyrène ou le polyacrylate réticulé, c'est-à-dire des matériaux de polymérisation synthétiques fabriqués sous forme de billes (diamètre de 0,3 à 1,2 mm).

L'échange d'ions est un procédé de séparation largement utilisé dans l'industrie du traitement de surface, d'une part pour le recyclage des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution aqueuse. Les techniques d'échange d'ions sont connues et éprouvées depuis très longtemps, mais leur utilisation dans l'industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds à partir de

solutions diluées en une solution métallique concentrée qui se prête mieux au recyclage que les boues. La mise en œuvre du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau peut donc réduire considérablement la consommation d'eau et le volume des eaux usées rejetées. [7]

c) L'osmose inverse :

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si l'on considère un système comportant deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Si une pression est appliquée à la pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose diminue. Avec une pression assez forte, le flux d'eau sera même annulé : cette pression est appelée pression osmotique II. Si la valeur de la pression osmotique est dépassée, on observe un écoulement d'eau dirigé dans le sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène d'osmose inverse. [8]

Les métaux lourds sont présents dans les eaux souterraines, Ces métaux sont présents dans l'eau sous forme cationique à des concentrations de quelques ppm.

L'osmose inverse peut-être efficace pour éliminer les métaux lourds en faibles concentrations, bien que dans des conditions aérobies, les oxydes métalliques puissent colmater les membranes. [8]

Les membranes d'osmose inverse sont assez fines (taille des pores comprise entre 0,001 et 0,0001 μm) et les molécules, telles que les molécules d'eau et certains gaz dissous (dioxyde de carbone). Gaz dissous (dioxyde de carbone).

Les grosses molécules sont retenues par la membrane : les sels de calcium et de magnésium responsables de la dureté de l'eau ; les oligo-éléments ; les métaux (cuivre, zinc, plomb...). Métaux lourds (cuivre, zinc, plomb, cadmium, nickel,, etc.) ; les nitrates ; les polluants (pesticides, herbicides, phosphates, etc.) (pesticides, herbicides, phosphates, chlore, etc.) ; dioxines ; virus et bactéries et radioactivité.

Les limites d'osmose inverse :

- ❖ Coût élevé des membranes.
- ❖ Colmatage des membranes.
- ❖ Coût énergétique élevé par rapport au traitement chimique.
- ❖ Durée de vie limitée des membranes, soit à cause de la perte de résistance mécanique, soit à cause d'une mauvaise résistance aux réactifs utilisés pour le nettoyage, soit à cause d'une mauvaise résistance aux réactifs utilisés pour le nettoyage. [8]

d) L'électrodialyse :

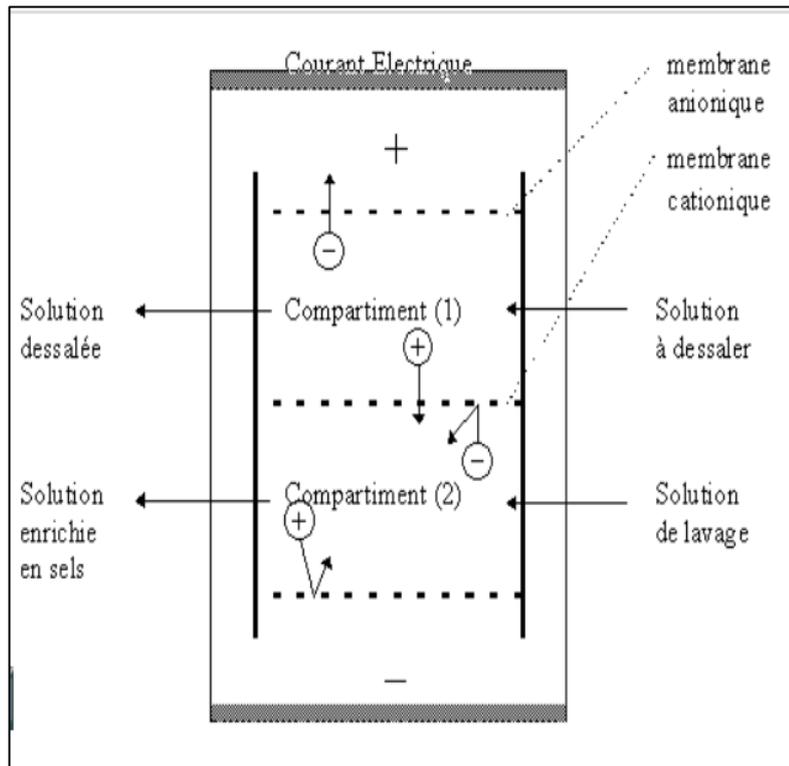


Schéma 1 : Principe de l'électrodialyse. [9]

L'électrodialyse est un procédé électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant les substances non ou très peu ionisées.

Un électrodialyseur fonctionne de la manière suivante : deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premiers ne sont traversés que par des anions, les seconds par des cations. [9]

Les cations migrent dans le sens du courant électrique. Ils peuvent quitter le compartiment en traversant la membrane cationique, mais ils ne peuvent pas quitter le compartiment (2), car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique.

Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique. Ils peuvent également quitter le compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas quitter le compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche.

Par conséquent, le compartiment (1) est appauvri en sel dissous : on l'appelle le compartiment de dilution. Le compartiment (2) est enrichi en sel dissous : on l'appelle le compartiment de concentration. La concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée.

Un électrodialyseur est constitué d'un grand nombre de compartiments alimentés en série du point de vue électrique, et en série ou en parallèle du point de vue hydraulique. Un compartiment sur deux est en dilution, un sur deux en concentration.

Cette technique a deux grands types d'applications :

- ❖ Le dessalement des eaux saumâtres dont le taux de salinité est inférieur à 500 mg/l (en dessous de ce taux, l'osmose inverse est plus intéressante). De nombreux gisements d'eaux saumâtres de ce type existent dans le monde (Moyen-Orient, Afrique du Nord, Sud des Etats-Unis) et l'électrodialyse y a trouvé un vaste champ d'application. Les ions les plus fréquemment extraits sont les cations Na^+ et Ca^{2+} les anions Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_3^-
- ❖ Traitement des sous-produits de l'industrie laitière : les principaux produits concernés sont le lactosérum, issu de la production de fromage et la caséine. Le lactosérum a une DCO élevée, ce qui en fait un polluant potentiel important. Contenant des constituants de haute valeur nutritionnelle, ils peuvent être traités par électrodialyse pour donner des produits consommables,

Dans l'industrie chimique, de nombreuses applications innovantes sont en cours de test. L'électrodialyse est bien placée pour purifier les composés non ionisés en éliminant les électrolytes. [9]

Les limites d'électrodialyse :

- ❖ L'efficacité totale de l'électrodialyse peut être diminuée par des fuites électriques se produisant au niveau de l'empilement des membranes ;
- ❖ Au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions, des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire (baisse du rendement, accroissement de la résistance électrique) et provoquer une altération irréversible des membranes. L'entretien des membranes est donc assez contraignant ;
- ❖ L'élimination des sels a un rendement d'environ 45% par passage, il faut donc plusieurs passages. [9]

e) L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent à la surface solide d'un substrat selon différents processus.

L'adsorption désigne la propriété de certains matériaux de fixer sur leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques...etc.) extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. La fixation sur la surface solide se fait de manière plus ou moins

réversible. Le solide acquiert alors des propriétés de surface (hydrophobe ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). [10]

Les procédés d'adsorption sont utilisés pour plusieurs applications principales, telles que les traitements de raffinage de l'eau potable, le traitement tertiaire des eaux usées ou encore le traitement des eaux industrielles.

Ce procédé va bien détaillée dans la partie 3.

III. Adsorption :

Le phénomène d'adsorption est utilisé depuis longtemps dans la vie pratique, principalement par l'utilisation de charbon actif dans des applications médicales ou la purification de l'eau.

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser. L'étude de l'adsorption repose sur la mesure de la corrélation entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide et la quantité d'adsorbat captée par la surface à une température donnée : il s'agit d'une mesure de l'isotherme d'adsorption.

La première analyse théorique de l'adsorption a été proposée par Irving Langmuir en 1914. Elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme de l'équation de l'isotherme de Langmuir.

De nombreux modèles ont été créés pour illustrer les résultats de mesures expérimentales (isothermes de Langmuir ou Freundlich ...).

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) sont fixés à la surface solide (adsorbant) par des phases de solution gazeuse, liquide ou solide.

L'adsorption est très importante dans de nombreux processus physiques et chimiques : capture des polluants, séparation des gaz, catalyse, etc. C'est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides, comme la mesure de surface spécifique ou l'étude de la porosité.

L'adsorption, une technologie bien établie, fait l'objet d'une attention accrue, notamment dans le traitement des eaux usées, en raison de ses avantages (leur faible demande en énergie et de leur capacité à éliminer même de petites traces).

Le phénomène inverse dans lequel les molécules adsorbées sur la surface se détachent de la surface notamment sous l'action de l'augmentation de la température ou de la diminution de la pression est appelé désorption. [11]

1. Types d'interactions :

L'adsorption peut être classée en deux familles :

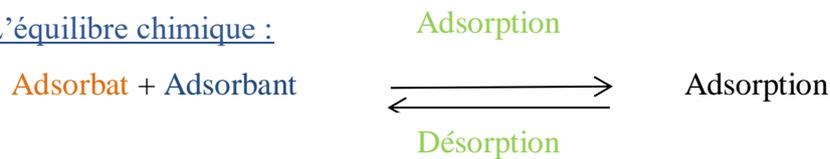
- ❖ L'adsorption physique ou physisorption, Il s'agit de la liaison faible entre la substance chimique adsorbée et l'adsorbant, comme les forces de van der Waals.
- ❖ L'adsorption chimique ou chimisorption, Il implique une énergie de liaison élevée, comme des liaisons covalentes, des liaisons ioniques ou des liaisons métalliques entre la substance chimique adsorbée et l'adsorbant. [11]

2. Mécanisme d'adsorption :

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption notamment :

- ❖ L'adsorption par échange d'ions,
- ❖ L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons,
- ❖ L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène,
- ❖ L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique. [11]

3. L'équilibre chimique :



Cet équilibre chimique est influencé par de nombreux paramètres tel que :

- ❖ Le pH ;
- ❖ La température ;
- ❖ La dose d'adsorbant.

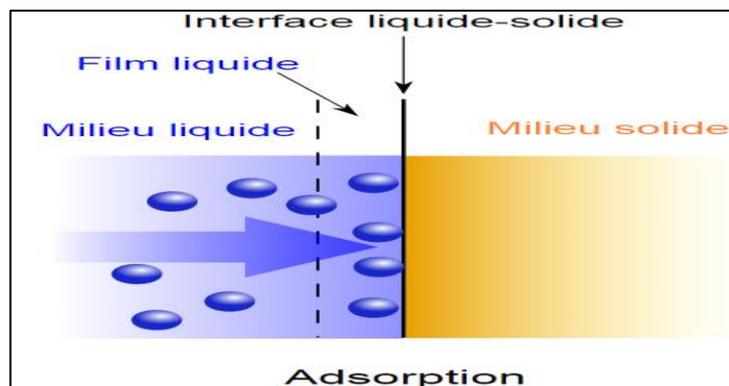


Schéma 2 : Illustration de phénomène d'adsorption.

[11]

4. Isotherme d'adsorption :

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une concentration donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption dirigées par différents

modèles mathématiques. Les isothermes généralement rencontrées lors de l'adsorption sont l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

a) Isotherme de Langmuir :

Il s'agit du plus ancien modèle tentant de décrire le phénomène d'adsorption sur une surface plane homogène.

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites à l'aide du modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle est basé sur des considérations d'équilibre chimique de surface et a été initialement développé en vue de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site d'adsorption superficiel (S) qui peut être décrit sous différentes formes.

Ce modèle implique l'adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :

- ❖ Des sites d'adsorption énergétiquement équivalents ;
- ❖ Une seule molécule par site ;
- ❖ Aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation proposée pour décrire l'isotherme de Langmuir est :

$$q_e = \frac{q_m \times K \times C_e}{1 + k \times C_e}$$

Avec :

- ❖ C_e (mg/l) : concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre,
- ❖ q_e (mg/g) : quantité d'adsorbat fixée par unité de surface d'adsorbant,
- ❖ q_m (mg/g) : quantité adsorbée à saturation, c'est-à-dire le nombre maximum de sites d'adsorption occupés par unité de surface,
- ❖ K (L/mg) : constante d'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant.

Les paramètres d'adsorption : K et q_m sont déterminés à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir qui peut prendre différentes formes mais la forme la plus utilisée est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K}$$

Les paramètres q_m et K sont déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e .

b) Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est en général applicable lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle, qui est un modèle empirique, considère les interactions probables entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de la surface et s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n}$$

Les paramètres d'adsorption caractéristiques K et n sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich par l'équation suivante :

$$\ln (q_e) = \ln (k_F) + \frac{1}{n} \ln (C_e)$$

5. Cinétique d'adsorption :

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des systèmes chimiques dans le temps. Lors d'une réaction chimique, le passage d'un état initial à un état final ne se fait pas instantanément. Il nécessite un temps plus ou moins long. Et les lois de la cinétique chimique nous permettent de déterminer la vitesse d'une réaction chimique.

Concernant la cinétique d'adsorption peut être réalisée selon deux modèles suivants :

- La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 \times t$$

- La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times (Q_e)^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec :

- Q_t (mg/g) est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (min) ;
- Q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;
- k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (1/min) ;
- k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (1/min) ;
- t est le temps de contact.

6. Thermodynamique d'adsorption :

Les paramètres thermodynamiques liés au phénomène d'adsorption sont également déterminés en variant la température de la solution.

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique en fonction du matériau adsorbant et de la nature des molécules adsorbées.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d)$$

$$\ln(K_d) = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T}$$

Avec :

- K_d : Constante de distribution ;
- Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g-1);
- C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L) ;
- R : Constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹.K⁻¹)
- T : Température absolue (K).

L'évolution de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ a permis de déduire les quantités thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbé étudiés.

IV. Matériau et méthodes :

1. Alginate :

Un tel polymère naturel appelé alginate de sodium, qui se trouve couramment dans les algues brunes peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

L'alginate est un polysaccharide obtenu à partir d'algues brunes : les laminaires ou les fucus et la couleur varie du blanc au brun jaunâtre. [12]

La formule (C₆H₇NaO₆) n alginate de sodium ou polymannate de sodium est un additif alimentaire (E401), sous forme de poudre blanche à blanc laiteux, inodore et sans saveur et facilement soluble dans l'eau.

Les alginates ont été largement utilisés pour les applications de traitement de l'eau en raison de leur biocompatibilité et de leur coût relativement faible par rapport à d'autres matériaux polymères. [13]

De nombreuses études ont montré que la structure poreuse des alginates métalliques ionotropes joue un rôle clé dans l'adsorption des métaux lourds toxiques des eaux usées.

L'alginate de sodium a été signalé qu'il a une très grande affinité pour la chélation de divers ions métalliques (par exemple Cu²⁺), ce qui conduit à la formation de complexes d'alginate métallique inotropes, tels que l'alginate de cuivre (Cu-Alg). [13]

De nombreuses études ont montré que la structure poreuse des alginates métalliques inotropes joue un rôle clé dans l'adsorption des métaux lourds toxiques des eaux usées.

a) Origine :

Le chimiste britannique Edward Charles Cortis (1837-1899), mieux connu sous le nom d'Edward Charles Cortis Stanford a étudiées les propriétés de l'alginate de sodium à Tiree durant les années 1860.

Ensuite, il a utilisé une solution alcaline pour extraire un liquide visqueux d'algues brunes du genre Laminaria. Il a appelé ce produit « alginate » et est encore souvent utilisé pour désigner l'alginate de sodium. [12]

L'alginate de sodium est un sel extrait de ce liquide visqueux provenant de la paroi cellulaire des algues brunes. Sa fonction naturelle est d'augmenter la flexibilité de l'algue.

b) Propriétés :

L'acide alginique commercialisé est dérivé de certaines algues ; il permet la production de fibres d'alginate de sodium et de calcium. Les alginates forment des solutions colloïdales visqueuses dans l'eau. Si l'acide alginique est insoluble dans l'eau, l'alginate de sodium est très soluble dans l'eau, et l'alginate de calcium n'est soluble qu'en milieu basique, notamment dans les solutions savonneuses qui sont presque toujours assez alcalines. [12]

c) Composition chimique :

L'alginate est un polymère formé de deux monomères liés entre eux : l'ester d'acide mannonique ou l'acide mannuronique (dont certains sont acétylés) et l'ester d'acide guluronique ou l'acide guluronique.

La liaison se fait par l'intermédiaire de β -1-4. Le rapport et la distribution de ces deux monomères jouent un rôle décisif dans la grande expansion des propriétés physiques et chimiques de l'alginate. Sa composition chimique varie entre différentes espèces d'algues, différentes parties d'une même plante et est soumise à des changements saisonniers. [12]

d) Structure chimique :

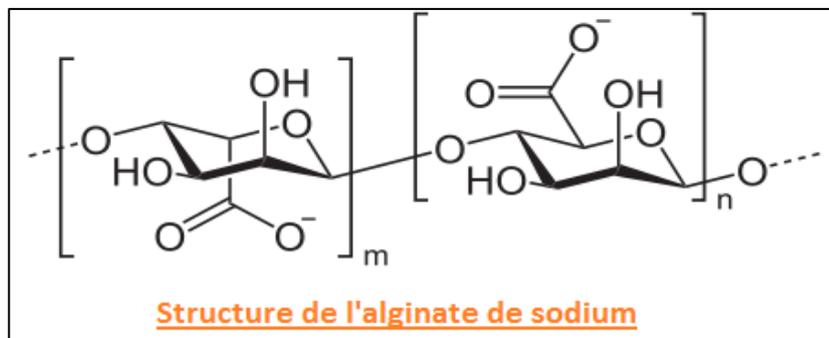


Fig.1 : Structure chimique de l'alginate de sodium.

[12]

d) Procédé de fabrication :

Ce schéma présente la fabrication d'alginate de sodium :

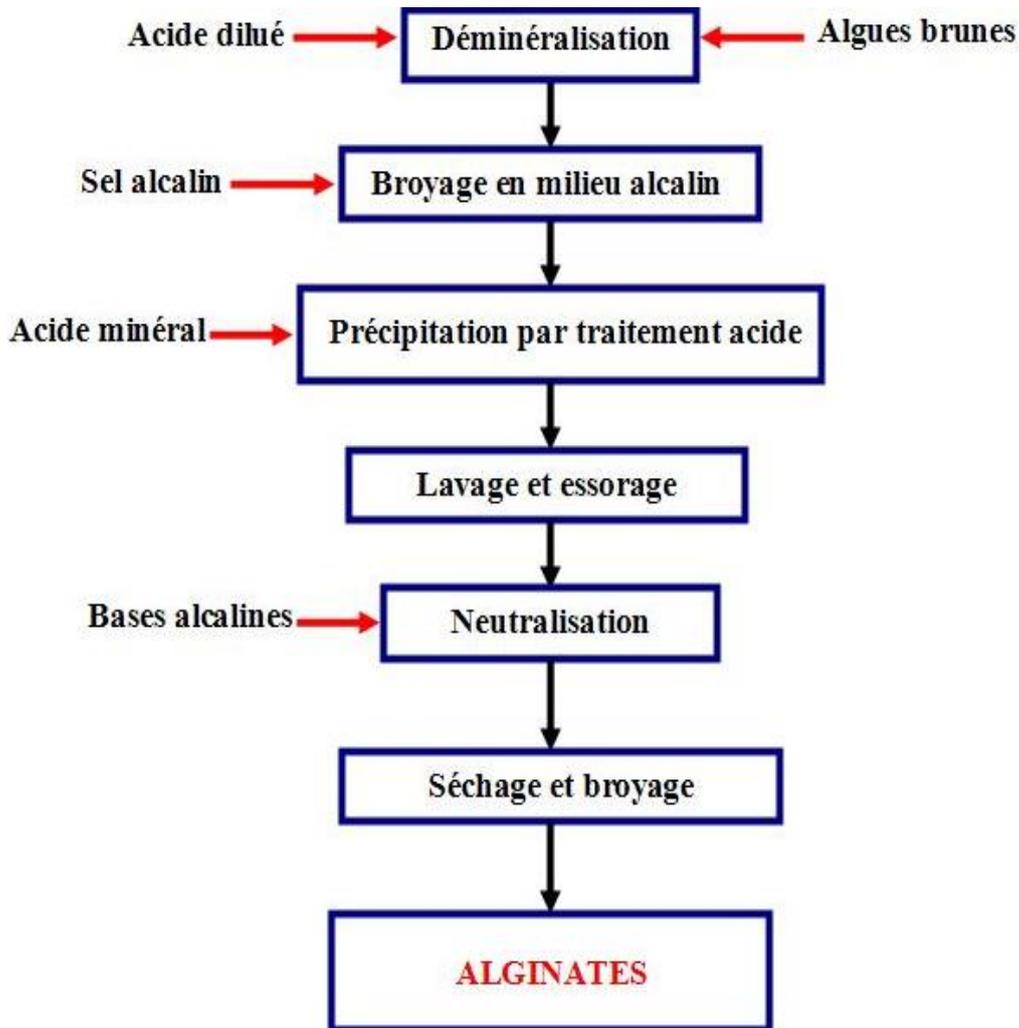


Schéma 3 : La fabrication d'alginate de sodium. [14]

- ❖ **Déminéralisation :** Cette étape convertit l'alginate de calcium insoluble en acide alginique insoluble en mélangeant des algues avec de l'acide dilué pour éliminer le calcium qui est naturellement combiné avec l'alginate.
- ❖ **Broyage en milieu alcalin :** Cette étape utilise un processus de filtration pour éliminer les composés insolubles des algues (comme la cellulose). En présence du sel de sodium d'algues, le sel transforme l'acide alginique insoluble en alginate de sodium soluble.
- ❖ **Précipitation par traitement acide :** l'ajout d'acide à l'alginate de sodium permet de précipiter l'acide alginique insoluble.
- ❖ **Neutralisation :** Elle consiste à neutraliser l'acide alginique par une base alcaline.

- ❖ Séchage et broyage : le produit est séché et broyé à la granulométrie souhaitée. [14]

e) **Utilisation :**

Les alginates ont déjà été largement étudiés et leurs utilisations sont nombreuses et variées.

- ❖ Médical : Les billes d'alginate peuvent également être utilisées dans la médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). L'alginate peut également être utilisé dans la fabrication de certains pansements
- ❖ Alimentaire : Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants dans divers produits industriels allant de la gelée, des cosmétiques aux peintures et encres d'imprimerie. Le lait gélifié est composé d'alginate et de carraghénine, qui peuvent produire des desserts laitiers pasteurisés.

2. Oxyde de graphène GO :

Plus récemment, les allotropes de carbone tels que les nanotubes de carbone (CNT) et l'oxyde de graphène (GO) sont apparus comme des matériaux adsorbants prometteurs dans les applications de traitement des eaux pour l'élimination des ions métalliques toxiques.

À cette fin, le GO pourrait avoir un potentiel. Depuis sa découverte, le GO a attiré beaucoup d'attention en raison de ses applications potentielles dans l'électronique, le stockage d'énergie et les membranes de traitement de l'eau.

Le GO est le principal élément structurel du graphite relié par des forces de van der Waals. La figure montre la structure généralement acceptée du GO contenant des groupes fonctionnels hydroxyle, époxy, diol, cétone et carboxyle assemblés de manière aléatoire sur les bords et les plans de base. Ces groupes fonctionnels rendent les feuilles de GO très hydrophiles et compatibles avec les biopolymères. [15]

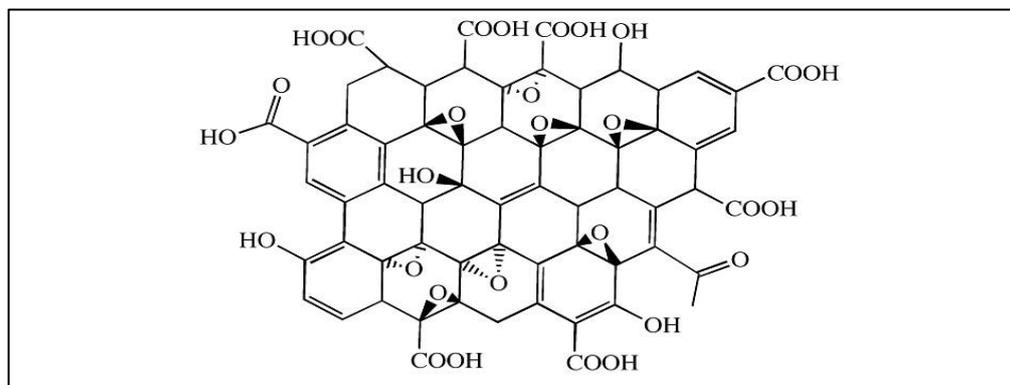


Fig.2 : Structure chimique d'oxyde de graphène.

[15]

3. Oxyde de vanadium VO :

Le vanadium est l'élément chimique dont le numéro atomique est 23, symbole V.

C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages. [16]

Un oxyde de vanadium peut être :

- Monoxyde de vanadium : oxyde de vanadium (II), VO
- Trioxyde de vanadium : oxyde de vanadium (III), V_2O_3
- Dioxyde de vanadium : oxyde de vanadium (IV), VO_2
- Pentoxyde de vanadium : oxyde de vanadium (V), V_2O_5 .

L'oxyde de vanadium (II) est un composé chimique répondant à la formule VO. Il cristallise dans un réseau de sel gemme avec des liaisons vanadium-vanadium plutôt faibles. C'est un composé non stœchiométrique dont la composition est comprise entre $VO_{0,8}$ et $VO_{1,3}$.

La figure montre la structure cristalline d'oxyde de vanadium (II) :

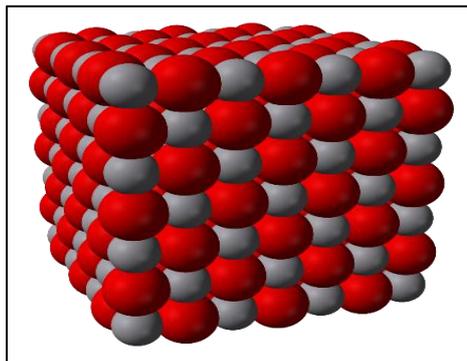


Fig.3 : Structure cristalline d'oxyde de vanadium.

CHAPITRE. II : TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

1. L'adsorption de Cuivre par l'utilisation des billes d'alginate :

Nous rapportons ici les performances d'adsorption de l'alginate de calcium (Ca-Alg) avec des billes de gel d'oxyde de graphène (Ca-Alg/GO) et aussi l'alginate de calcium (Ca-Alg) avec des billes de gel d'oxyde de graphène / Oxyde de Vanadium encapsulées (Ca-Alg/GO/VO) pour l'élimination des ions Cu^{2+} d'une solution aqueuse.

Différentes doses d'adsorbant, concentrations de Cu^{2+} et temps de contact ont été étudiés en utilisant des études d'équilibre et cinétiques.

a) Matériels utilisés :

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons...
- Papier filtre
- Mortier
- Thermomètre
- Buchner

Appareillage :

- Balance de précision
- Spectrophotomètre-Visible
- Agitateur magnétique chauffant.
- Étuve
- pH mètre

Produits utilisés

- Acide chlorhydrique (HCl) 37-38%
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Chlorure de baryum BaCl_2

b) Préparation des billes d'alginate :

Les billes Alg/GO ont été préparées à l'aide d'un mélange (3g d'alginate de sodium Na-Alg +1g d'oxyde de graphène GO +1g d'oxyde de Vanadium VO) **Matériau.1** dans 100ml d'eau distillé, pour le **Matériau.2** (3g d'alginate de sodium Na- Alg +1g d'oxyde de graphène GO) dans 100ml.

Au fur et à mesure que les billes de Na-Alg se formaient, elles étaient déposées dans un bain de coagulation aqueux de CaCl_2 (7g/100 ml) à température ambiante et le bain était continuellement agité avec un agitateur magnétique pour éviter l'agglomération des billes.

Les billes ont ensuite été laissées dans le bain de coagulation pendant 24 heures afin d'obtenir la formation complète des billes de gel **Ca-Alg/GO/VO**.

Les billes de gel **Ca-Alg/GO/VO** et **Ca-Alg/GO** ont ensuite été collectées et lavées trois fois avec de l'eau distillé (100 ml).

Ici, nous supposons l'échange complet des ions Na^+ avec les ions Ca^{2+} , donc le rapport de l'alginate au GO reste.

Afin d'obtenir le poids des perles de gel **Ca-Alg/GO/VO** et **Ca-Alg/GO** séchées, les perles humides ont été séchées pendant une semaine à température ambiante jusqu'à obtention d'un poids constant.

c) Détermination de la longueur d'onde maximale :

Le spectre d'adsorption de cuivre permet de déterminer la longueur d'onde correspondant à son maximum d'adsorption.

Sur le spectre $A=f(\lambda)$:

- La longueur d'onde λ est reportée en abscisse (axe horizontal) ;
- L'absorbance A est reportée en ordonnée (axe vertical).

Sur le spectre en repère le point pour lequel l'absorbance est maximale.

d) Vérification de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Avec :

- A : absorbance de la solution (sans unité),
- C : concentration en quantité de matière en solution (mol/l),
- l : épaisseur de solution traversée (cm),
- ε : coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm), qui dépend de l'espèce absorbante, de λ et de la température

L'intérêt de cette loi est de relier par proportionnalité, l'absorbance (facilement mesurable) à la concentration en quantité de cuivre.

Avec différentes concentrations de cuivre (0,05M,0,1M,0,15M,0,2M et 0,25M) en mesure l'absorbance à la longueur d'onde maximale puis en trace la courbe d'étalonnage.

On pèse 7,93g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans un verre de montre puis on le verse dans une fiole de 250ml, puis on fait la dilution en différentes concentrations.

e) Expériences d'adsorption d'ion de Cu^{2+} par lots :

Des solutions de nitrate de cuivre de différentes concentrations (1500- 3000 et 8000mg/l) ont été préparées en dissolvant les quantités requises de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée.

Des expériences d'adsorption par lots ont été menées à température ambiante en utilisant 100 ml de chaque solution de Cu^{2+} et des billes de (Ca-Alg/GO/VO) [Matériau.1](#) et (Ca-Alg/GO) [Matériau.2](#).

L'efficacité d'élimination d'ions de cuivre a été déterminer par l'équation suivante :

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

La capacité d'adsorption a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Avec :

- q_e est la capacité d'adsorption (mg g⁻¹) ;
- C_0 et C_e sont la concentration initiale et la concentration d'équilibre des ions métalliques (mg/l) ;
- V est le volume de la solution par(litre) et m est la masse l'adsorbant par (g).

f) Effet de la dose d'adsorbant :

Les résultats de l'adsorption des ions Cu^{2+} obtenus en utilisant des billes de (Ca-Alg/GO/VO) [Matériau.1](#) et (Ca-Alg/GO) [Matériau.2](#) (dose d'adsorbant pesée de 1g à 5 g de poids sec) dans une solution initiale d'ions Cu^{2+} (3000 mg/l) en prendre en considération de temps de contact.

g) Effet de pH :

On fait l'étude de l'efficacité d'élimination (%) d'ion de cuivre en utilisant différentes valeurs de pH (3, 5, 7 et 10).

Le pH initial de la solution est de 5, on le modifiée soit par acide chlorhydrique (HCl) 37-38% si on veut travailler dans le milieu acide, soit par hydroxyde de sodium (NaOH) si on veut travailler dans le milieu basique.

h) Effet de la Température :

Après avoir déterminer le temps de contact, le pH optimal ainsi la dose d'adsorbant on passe à vérifier l'effet de la température à cette expérience.

On travaille par différentes températures (298- 303-308- 313 et 318⁰k) et en calcule l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption.

i) **Plan d'expérience (Nemrod) :**

La méthodologie des plans d'expérience correspond à une série d'essais définis à partir d'une **stratégie optimale** permettant la précision d'une réponse avec le **minimum d'erreurs** et un **minimum d'essais** sur la base d'un modèle postulé.

À l'aide de ce programme nous avons déterminé l'influence de chaque paramètre précédent à notre expérience, grâce au plan d'expérimentation suivant :

N°Exp	Masse adsorbent	pH	Temperature	Le taux d'élimination
	g		⁰ C	%
1	5	3	25	19.02
2	1,5	3	25	18.97
3	5	10	25	85.61
4	1,5	10	25	83.25
5	5	3	45	23.44
6	1,5	3	45	21.30
7	5	10	45	90.10
8	1,5	10	45	89.77

Table.4 : Le plan d'expérimentation.

CHAPITRE. III : ADSORPTION DES
IONS DE CUIVRE SUR LES BILLES
D'ALGINATES

1. La longueur d'onde maximale :

Avant de commencer notre expérience, il est nécessaire de déterminer la valeur de longueur d'onde en traçant $A=f(\lambda)$ comme il montre la figure suivante :

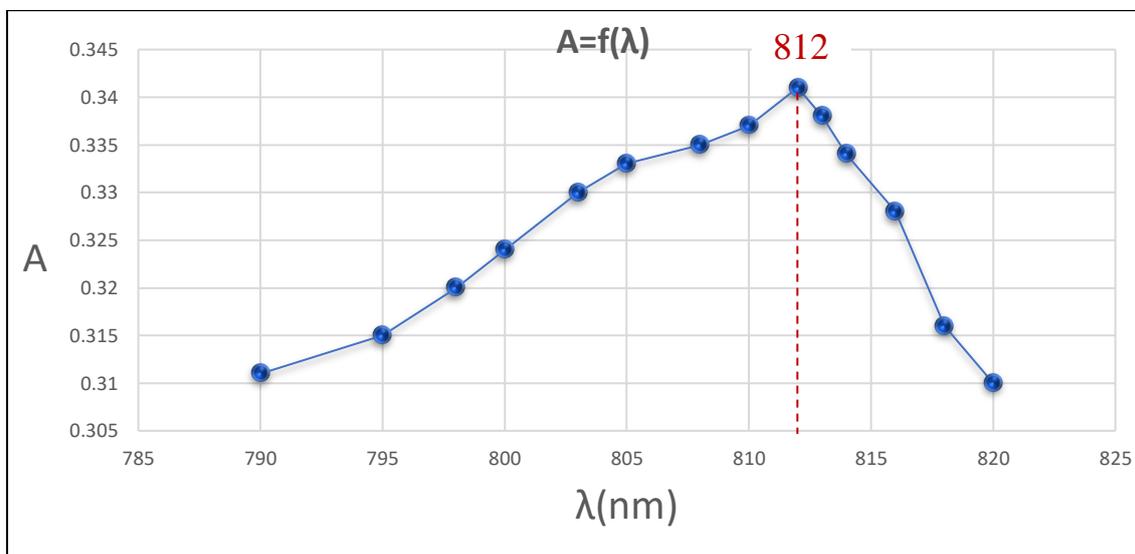


Fig.4 : Détermination de la longueur d'onde maximale $A=f(\lambda)$.

D'après cette figure la valeur de la longueur d'onde maximale est $\lambda_{\max}=812\text{nm}$.

2. La loi de Beer-Lambert :

A partir de différentes concentrations de cuivre on trace $A=f(C)$ comme il montre la figure suivante :

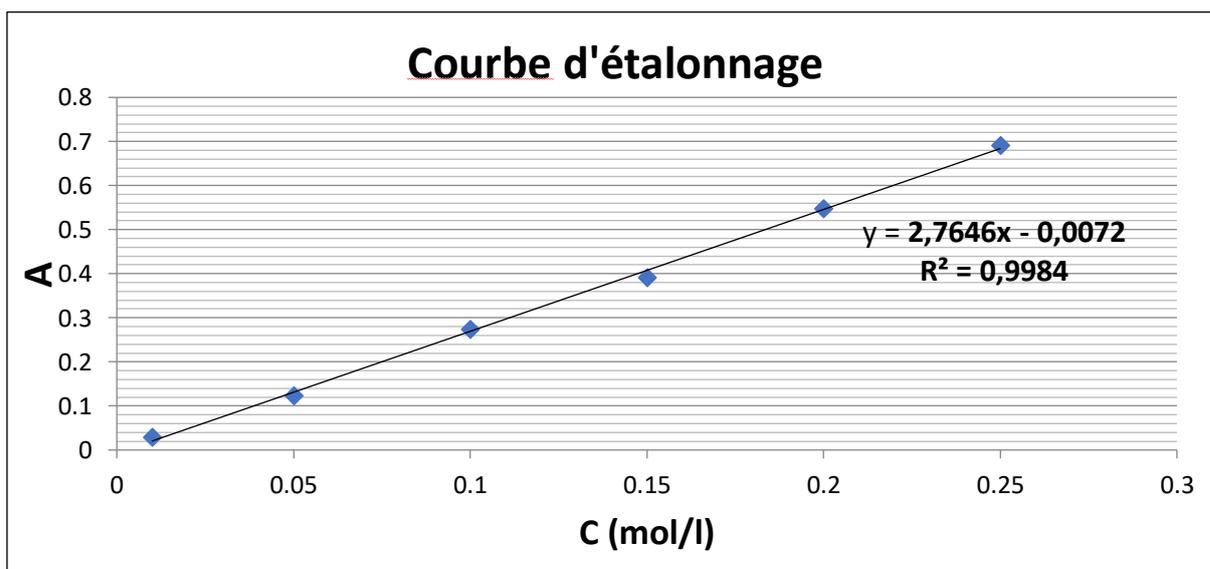


Fig.5 : La courbe d'étalonnage $A=f(C)$.

Interprétation :

D'après cette figure :

- ❖ Le degré de corrélation $R^2=0,9984$ il est proche à l'unité donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.
- ❖ D'après l'équation $y = 2,7646x - 0,0072$, $\varepsilon \times l = 2,7646$. Cette valeur est la base pour calculer la concentration initiale C_0 pour chaque expérience, qui nous permet d'après de calculer le taux d'élimination et la capacité d'adsorption puisque :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{et} \quad R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

3. Le temps de contact :

Pour déterminer le temps de contact, on calcule la capacité d'adsorption et le taux d'élimination pour chaque 10min, puis on trace $R(\%) = f(t)$ et $q(\text{mg/g}) = f(t)$ comme il montre les figures suivantes :

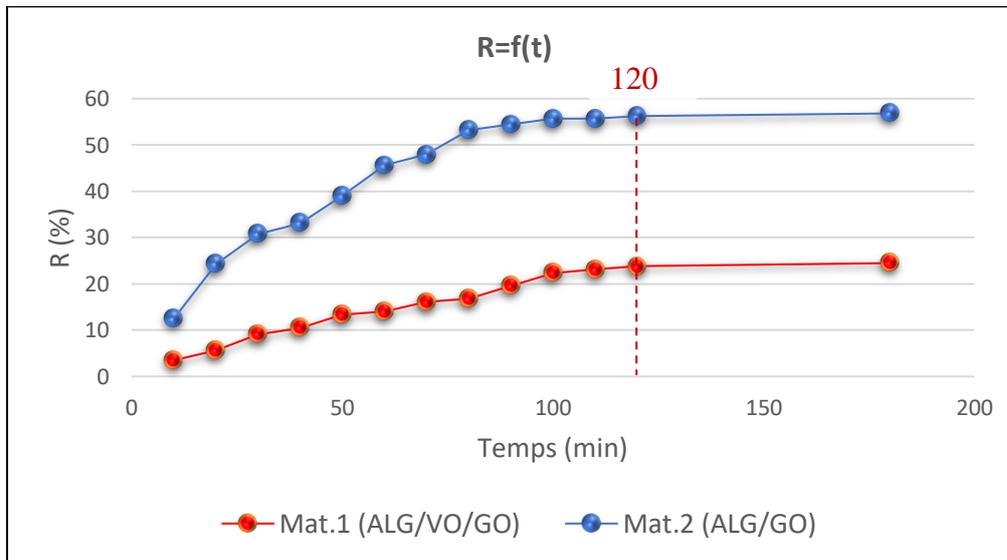


Fig.6 : Détermination de temps d'équilibre
 $R(\%) = f(t)$.

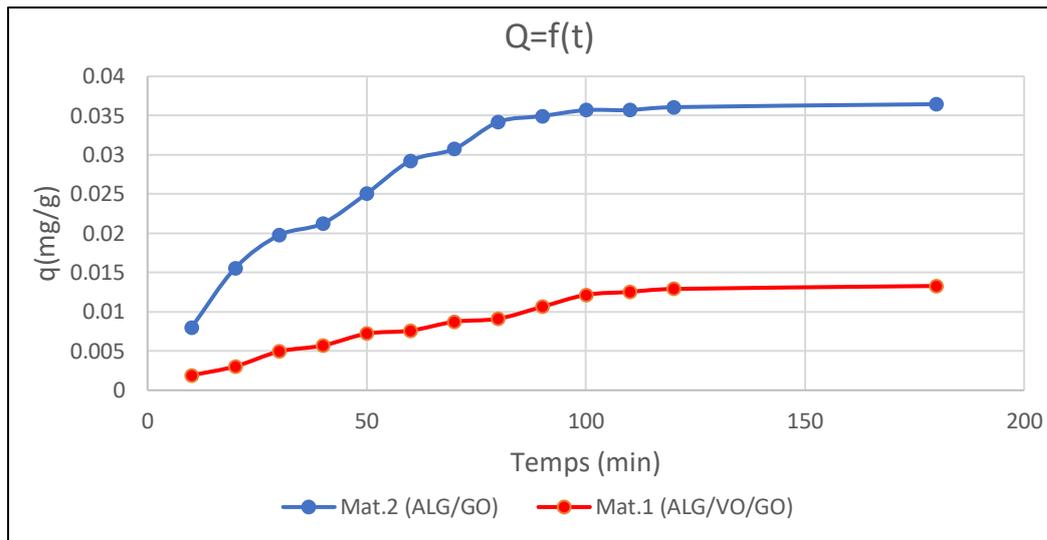


Fig.7 : La capacité d'adsorption pour chaque matériau $q(\text{mg/g}) = f(t)$.

Interprétation :

Concernant l'étude de l'adsorption du cuivre par les deux matériaux étudiés, d'après la Fig.6 et Fig.7 :

- ❖ L'équilibre est atteint après une durée voisine de 120 min pour les deux matériaux.
- ❖ A ce temps la quantité maximale adsorbée de cuivre égale à **0,036 mg/g** avec un taux d'élimination de **56,80%** pour le **mat.2** et de **0,013 mg/g** avec un taux d'élimination de **24,47%** pour le **mat.1**.
- ❖ Cette différence de la capacité d'adsorption peut être liée aux types d'interactions adsorbant-adsorbé.

4. Effet de la masse d'adsorbant :

Pour déterminer la masse d'adsorbant optimale, on calcule la capacité d'adsorption et le taux d'élimination pour chaque masse d'adsorbant de **(1g jusqu'à 5g)** pour les deux matériaux après une durée de **120min**, puis on trace R (%) et $q(\text{mg/g}) = f(m_{\text{ads}})$ comme il montre les figures suivantes :

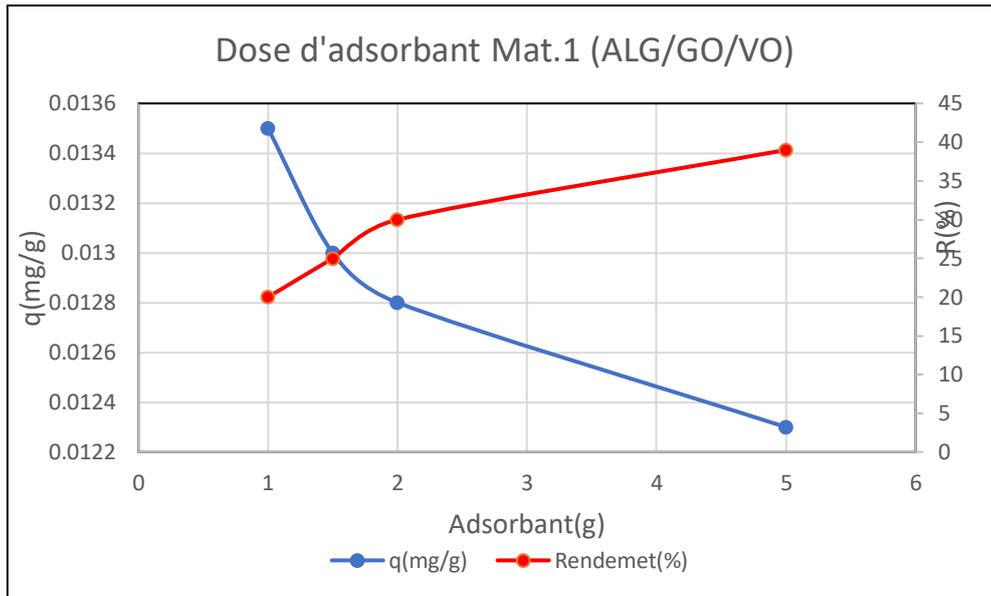


Fig.8 : Détermination de la dose d'adsorbant pour le **matériau.1**, R (%) et q (mg/g) = $f(m_{ads})$.

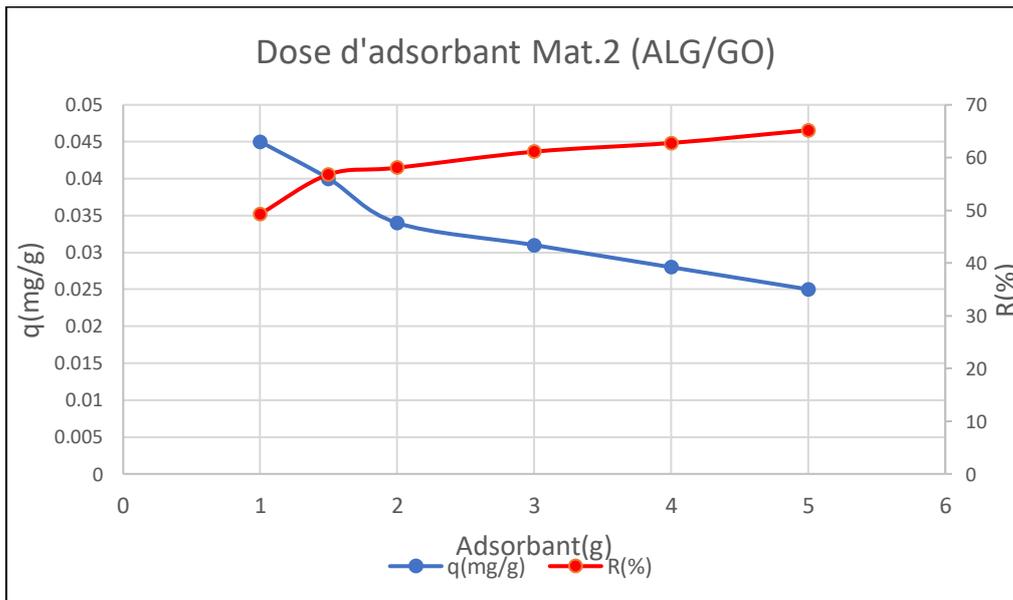


Fig.9 : Détermination de la dose d'adsorbant pour le **matériau.2**, R (%) et q (mg/g) = $f(m_{ads})$.

Interprétation :

Concernant l'évolution du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption en fonction de la dose d'adsorbant d'après la Fig.8 et Fig.9 :

- ❖ La capacité d'adsorption q est diminué pour les deux matériaux 1 et 2 et cela dû à la relation suivante :

$$q_e(mg \cdot g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

↑ Diminue ↑ Augmente de 1-5g

- ❖ Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant de 1g jusqu'à 5g pour les deux matériaux et cela dû à l'augmentation de nombre des sites actifs à la surface de matériaux.
- ❖ Donc si en augmente la dose d'adsorbant le rendement augmente et la capacité d'adsorption diminue.

5. Effet du pH :

Pour déterminer le pH optimal de l'adsorption, en utilisant différentes valeurs de pH (3, 5, 7 et 10), l'étude de l'efficacité d'élimination (%) d'ion de cuivre ce fait en traçant $R (\%) = f(\text{pH})$ comme il montre la figure suivante :

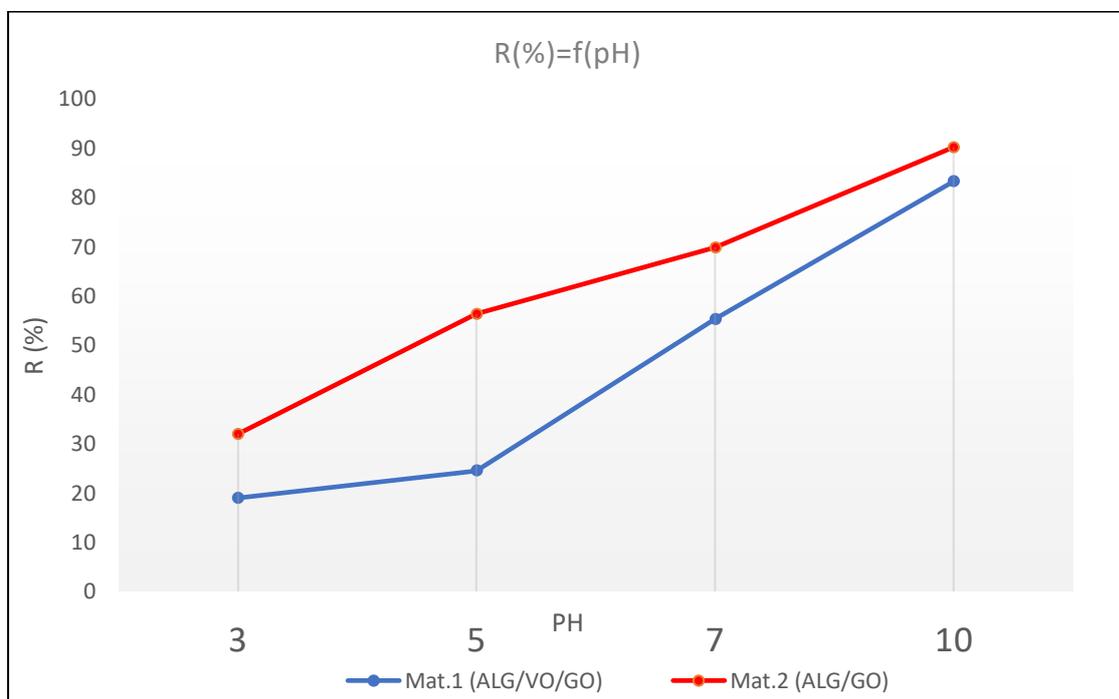


Fig.10 : Effet du pH sur l'adsorbant de cuivre pour les deux matériaux, $R (\%) = f(\text{pH})$.

Interprétation :

D'après la figure.10 :

- ❖ Le pH 10 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats d'adsorption des ions de cuivre pour les deux matériaux.
- ❖ Donc à faible pH, le nombre d'ions H^+ est élevé dans le milieu d'adsorption, ces ions sont en concurrence avec les ions **Cu (II)** pour les sites d'adsorption sur la surface du matériau résultant d'une adsorption plus faible d'ions métalliques.

6. Effet de la température :

Après avoir déterminé le temps d'équilibre, la dose d'adsorbant et le pH optimal en passe a déterminé l'influence de la température sur l'adsorption de cuivre pour les deux matériaux.

On travaille par différentes températures (298- 303-308- 313 et 3180k) et en trace $R (\%) = f(T)$ comme il montre la figure suivante :

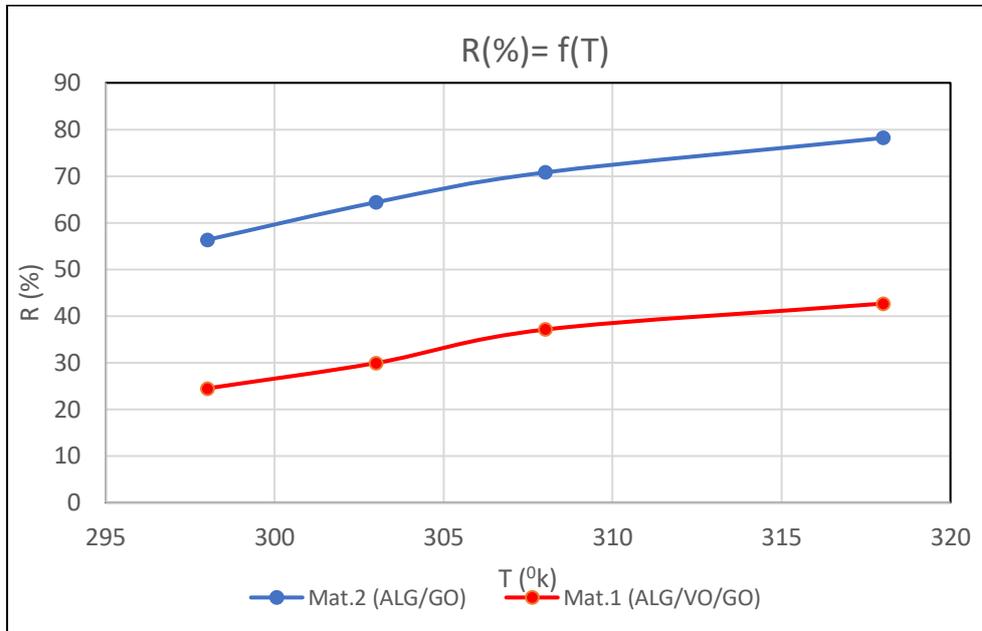


Fig.11 : Effet de la température sur l'adsorbant de cuivre pour les deux matériaux, $R (\%) = f(T)$.

Interprétation :

D'après la **Fig.11 :**

- ❖ Ces résultats indiquent lorsque la température augmente, la réaction **Cu-adsorbant** devient très facile, ce qui traduit un processus d'adsorption **endothermique**.
- ❖ Ces résultats peuvent être confirmés par le calcul des **paramètres thermodynamiques**.

7. Plan factoriel complet :

Grâce au plan d'expérimentation nous avons obtenu les figures suivantes :

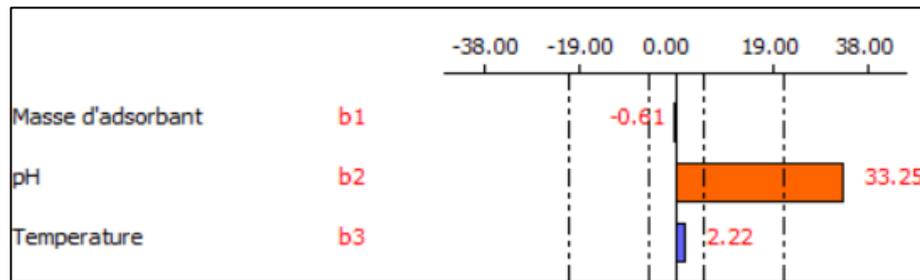


Fig.12 : L'étude graphique des paramètres étudiés à notre expérience.



Fig.13 et 14 : L'étude des effets d'interaction d'ordre 1 entre le pH et la Température.

Interprétation :

D'après la **Fig.12** :

- ❖ On remarque que le pH et la température ont un effet positif à notre expérience que celle de la dose d'adsorbent qui a un effet négligeable.

D'après la **Fig.13 et 14** :

- ❖ Lorsque on fixe la température et on change le pH de 3 jusqu'à 10 comme il montre la fig.13, on remarque que le taux d'élimination augmente d'une manière significative.
- ❖ Mais lorsque on fixe le pH et on augmente la température de 25 jusqu'à 45 °C comme il montre la fig.14, on remarque une légère augmentation du taux d'élimination.
- ❖ Ces résultats montrent que le pH est le paramètre qui a le plus d'influence dans notre expérience.

8. La cinétique d'adsorption :

D'après les résultats expérimentaux obtenus, en traçant $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ pour la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre et aussi on peut tracer $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ pour la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre. Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

Adsorbant	Température (°C)	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo premier ordre $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \times t$			Pseudo second ordre $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times (Q_e)^2} + \frac{t}{Q_e}$		
			Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{cal} (mg/g)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Matériau.1 (ALG/VO/GO)	25	0,013	0,023	0,029	0,8808	0,024	0,345	0,9121
	35	0,047	0,063	0,028	0,8254	0,059	0,393	0,9736
	45	0,196	0,321	0,028	0,8763	0,344	0,026	0,9047
Matériau.2 (ALG/GO)	25	0,036	0,061	0,04	0,965	0,054	0,342	0,9828
	35	0,097	0,170	0,043	0,9702	0,128	0,195	0,9724
	45	0,215	0,311	0,25	0,9116	0,362	0,027	0,9636

Table.5 : La cinétique d'adsorption a différents pH pour les deux matériaux.

Interprétation :

D'après la **table.5** et ces résultats :

- ❖ La réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du second ordre à T=25, 35 et 45 °C pour les deux matériaux, puisque le coefficient de corrélation R² est le plus proche de l'unité.

9. Isotherme d'adsorption :

Dans le but de décrire le mécanisme de rétention du cuivre, et d'identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption du Cuivre (II) sur les matériaux étudiés, deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir, Freundlich.

- Le modèle de Freundlich, donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant.
- Le modèle de Langmuir, permet de déterminer si une monocouche est adsorbée.

En traçant $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ pour le modèle mathématique de Langmuir et aussi on peut tracer

$\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$ pour le modèle mathématique de Freundlich, le tableau suivant montre les résultats obtenus :

Adsorbant	Isotherme de Langmuir $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L}$			Isotherme de Freundlich $\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f (L/mg)	R^2
Matériau.1 (ALG/VO/GO)	$1,096 \times 10^{-3}$	1,75	0,6413	0,047	$6,945 \times 10^{-7}$	0,2867
Matériau.2 (ALG/GO)	0,051	0,956	0,9998	0,379	0,326	0,9867

Table.6 : L'isotherme d'adsorption pour les deux matériaux.

Interprétation :

D'après la **table.6** et ces résultats :

- ❖ Les valeurs de R^2 Pour l'isotherme de Langmuir est supérieur que celle de l'isotherme de Freundlich, donc les systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir.
- ❖ Donc en conclus qu'une monocouche est adsorbée et les sites d'adsorption sont uniformes.

10. Thermodynamique d'adsorption :

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), ces dernières ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine respectivement en traçant $\ln(Kc) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, le tableau suivant montre les résultats obtenus :

Adsorbant	ΔG (Kj/mol)				ΔH (Kj/mol)	ΔS (j/mol)	R^2
	T= 298 °K	T= 303 °K	T= 308 °K	T= 318 °K			
Matériau.1 (ALG/VO/GO)	9,217	8,849	8,481	7,745	31,163	73,643	0,9128
Matériau.2 (ALG/GO)	5,909	5,463	5,017	4,126	32,475	89,149	0,9289

Table.7 : La thermodynamique d'adsorption a différentes températures pour les deux matériaux.

Interprétation :

D'après la **table.7** et ces résultats :

- ❖ $\Delta G > 0$ donc l'adsorption est **spontanée**.
- ❖ $\Delta H > 0$ donc la nature de l'adsorption **endothermique**, l'hypothèse supposée dans la partie de l'influence de la température est confirmée.

Conclusion :

L'eau est un facteur essentiel pour la vie, l'hygiène et le développement.

Les eaux destinées directement à la consommation humaine doivent être saines et sans danger pour la santé du consommateur à court comme à long terme et ne doivent pas se dégrader lors de leur transport dans les réseaux de distribution.

Durant notre étude on a étudié l'adsorption de cuivre par l'utilisation des billes d'alginate comme matériaux. Les résultats obtenus montrent une conformité aux normes selon l'organisme mondiale de la santé (OMS).

A partir des résultats et discussions présentés, nous avons pu conclure que :

- ✓ Le pH optimal pour avoir une élimination maximale du **cuivre (II)** est 10.
- ✓ La capacité d'adsorption de **cuivre (II)** augmente avec l'augmentation de la température, ce qui suggère la nature endothermique de la procédure d'adsorption.
- ✓ La cinétique d'adsorption de **cuivre (II)** par les deux matériaux étudiés montre que le processus d'adsorption est mieux décrit par le modèle pseudo second ordre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir.
- ✓ L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption de cuivre (II) par les deux matériaux est endothermique ($\Delta H > 0$) et spontané ($\Delta G > 0$).

Mon stage au sein de Laboratoire de Matériaux, Procédés, Catalyse et Environnement à EST FÈS m'a permis également d'améliorer mes connaissances sur les différentes normes des métaux lourds dans l'eau, l'application de l'adsorption, l'étude des différents paramètres qui ont une influence sur l'adsorption, ainsi le travail dans le laboratoire m'a permis d'apprendre l'esprit de recherche et il me rendre capable de travailler en groupe.

Références bibliographiques :

- [1] <http://www.pierre-eau-vive.com/l-eau--source-de-vie--eau-pure-eau-dynamisee-eau-vivante.ws>
- [2] Lafit Amine à la faculté sciences et techniques de Fès, rapport de stage sous le thème : l'optimisation des conditions de traitement des eaux par coagulation-floculation (Jar-Test). **Ain Nokbi**. 2019
- [3] ALLALI Youssra à la faculté sciences et techniques de Fès, rapport de stage sous le thème : Etude physico-chimique et bactériologique de l'eau d'Oued Sebou destinée à la consommation humaine **Ain Nokbi**. 2017
- [4] <https://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- [5] <https://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-synthese-de-lasef/>
- [6] (Guo et Tian, 2013), Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange
- [7] https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich8_3.htm
- [8] **AQUANOSTALGIE** : Osmoseur, Qualité de l'eau en aquariophilie, France, Janvier 2007.
- [9] J. VIOLLEAU : Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : application au lactosérum, thèse pour l'obtention de grade de docteur de l'institut National polytechnique, spécialité : sciences des agro-ressources, Toulouse, Dec 1999. P : 122.
- [10] Gadd: copper adsorption by rhizopus arrhizus, cladospium racinae and pericillium italicum, springer, Berlin. 1986. P: 84-90.
- [11] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>
- [12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Alginate>
- [13] Wafa M. Algothmi, Narasimha Murthy Bandaru, Yang Yu, Joseph G. Shapter, Amanda V. Ellis: Alginate-graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material 2013.
- [14] <https://vanilombre.wordpress.com/category/principe-de-gelification-et-extraction-de-lalginate/>

[15] Anjali Achazhiyath Edathil, Priyabrata Pal, Fawzi Banat: Alginate derived porous graphitic carbon for highly efficient remediation of sulfide from wastewater.2017

[16] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Vanadium>

Annexes :

Annexe.1 : le calcul de rendement et la capacité d'adsorption à partir de l'absorbance pour chaque 10min :

-Pour le matériau.1 :

- À pH=5 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,138	0,135	0,13	0,128	0,124	0,123	0,12	0,119	0,115	0,111	0,11	0,109	0,108
C(mol/l)	0,0499	0,0488316	0,0470230	0,0462996	0,0448527	0,0444910	0,0434059	0,0430442	0,0415973	0,0401504	0,0397887	0,0394270	0,0390653
C(mg/l)	0,78601715	0,76892982	0,74045094	0,72905939	0,70627628	0,70058051	0,68349318	0,6777974	0,65501429	0,63223119	0,62653541	0,62083964	0,61514386
%	3,496535	5,59440559	9,09090909	10,4895105	13,2867133	13,986014	16,0839161	16,7832168	19,5804196	22,3776224	23,076923	23,7762238	24,4755245
q(mg/g)	0,00189859	0,00303775	0,00493634	0,00569578	0,00721465	0,00759437	0,00873352	0,00911324	0,01063212	0,01215099	0,01253071	0,01291043	0,01329015

- À pH=7 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,18 8	0,174	0,163	0,155	0,147	0,138	0,134	0,131	0,129	0,109	0,109	0,103	0,101
C(mol/l)	0,06 800 26	0,062 9385 8	0,058 9597	0,056 0659 8	0,053 1722 5	0,049 9168 1	0,048 4699 4	0,047 3847 9	0,046 6613 6	0,039 4270 4	0,039 4270 4	0,037 2567 5	0,036 5333 1
C(mg/l)	1,07 080 598	0,991 0651 1	0,928 4115 6	0,882 8453 5	0,837 2791 4	0,786 0171 5	0,763 2340 5	0,746 1467 2	0,734 7551 6	0,620 8396 4	0,620 8396 4	0,586 6649 8	0,575 2734 2
%	16,8 141 593	23,00 8849 6	27,87 6106 2	31,41 5929 2	34,95 5752 2	38,93 8053 1	40,70 7964 6	42,03 5398 2	42,92 0354	42,92 9911 5	42,92 9911 5	54,42 4778 8	55,30 9734 5
q(mg/g)	0,01 442 93	0,019 7453 6	0,023 9222 6	0,026 9600 1	0,029 9977 6	0,033 4152 2	0,034 9341	0,036 0732 5	0,036 8326 9	0,044 4270 6	0,044 4270 6	0,046 7053 7	0,047 4648

- À pH=10 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,53 8	0,477	0,466	0,398	0,342	0,313	0,258	0,223	0,197	0,167	0,148	0,115	0,104
C(mol/l)	0,19 460 32	0,172 53852	0,168 55965	0,143 96296	0,123 70687	0,113 2171	0,093 32272	0,080 66266	0,071 25805	0,060 40657	0,053 53397	0,041 59734	0,037 61846
C(mg/l)	3,06 432 774	2,716 88538	2,654 23184	2,266 91904	1,947 95555	1,782 77804	1,469 51033	1,270 15815	1,122 06796	0,951 19467	0,842 97492	0,655 01429	0,592 36075
%	13,3 655 395	23,18 84058	24,95 97424	35,90 98229	44,92 75362	49,59 74235	58,45 41063	64,09 01771	68,27 69726	73,10 78905	76,16 74718	81,48 14815	83,25 2818
q(mg/g)	0,03 151 663	0,054 67945	0,058 85636	0,084 67721	0,105 94144	0,116 95328	0,137 83779	0,151 12794	0,161 00061	0,172 39217	0,179 60682	0,192 13753	0,196 31443

-Pour le matériau.2 :

- À pH=5 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,14 8	0,128	0,117	0,113	0,103	0,092	0,088	0,079	0,077	0,075	0,075	0,074	0,073
C(mol/l)	0,05 353 397	0,046 2996 5	0,042 3207 7	0,040 8739 1	0,037 2567 5	0,033 2778 7	0,031 8310 1	0,028 5755 6	0,027 8521 3	0,027 1287	0,027 1287	0,026 7669 8	0,026 4052 7
C(mg/l)	0,84 297 492	0,729 0593 9	0,666 4058 5	0,643 6227 4	0,586 6649 8	0,524 0114 4	0,501 2283 3	0,449 9663 4	0,438 5747 9	0,427 1832 4	0,427 1832 4	0,421 4874 6	0,415 7916 8
%	12,4 260 355	24,26 0355	30,76 9230 8	33,13 6094 7	39,05 3254 4	45,56 2130 2	47,92 8994 1	53,25 4437 9	54,43 7869 8	55,62 1301 8	55,62 1301 8	56,21 3017 8	56,80 4733 7
q(mg/g)	0,00 797 409	0,015 5684 6	0,019 7453 6	0,021 2642 3	0,025 0614 2	0,029 2383 2	0,030 7571 9	0,034 1746 6	0,034 9341	0,035 6935 3	0,035 6935 3	0,036 0732 5	0,036 4529 7

- À pH=7 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

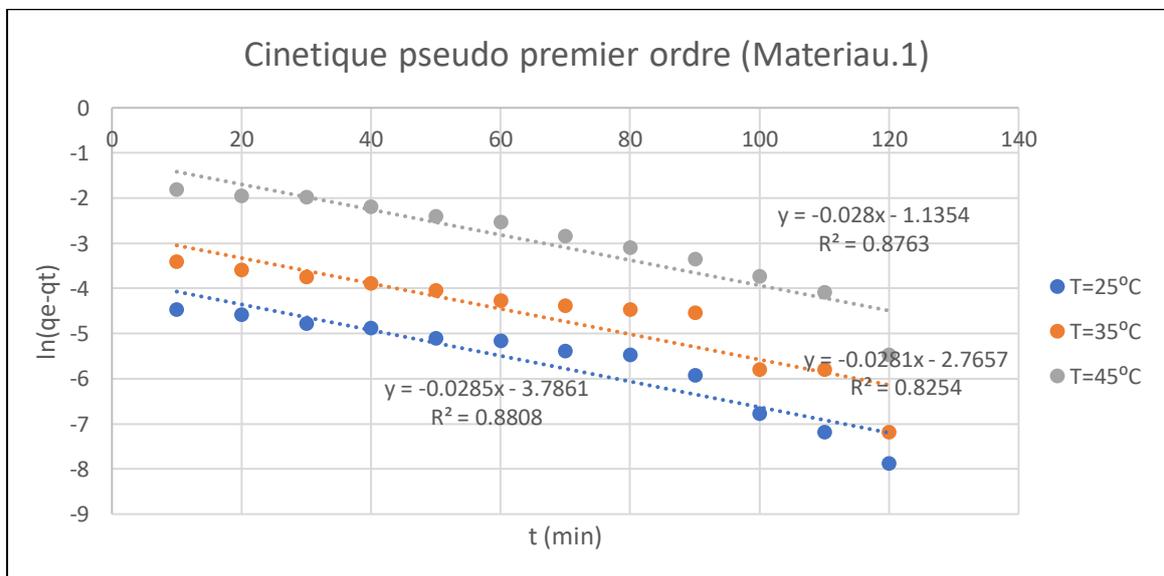
Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,31 6	0,261	0,232	0,203	0,173	0,158	0,14	0,131	0,118	0,115	0,115	0,113	0,111
C(mol/l)	0,11 430 225	0,094 4078 7	0,083 9181 1	0,073 4283 4	0,062 5768 6	0,057 1511 2	0,050 6402 4	0,047 3847 9	0,042 6824 9	0,041 5973 4	0,041 5973 4	0,040 8739 1	0,040 1504 7
C(mg/l)	1,79 986 537	1,486 5976 6	1,321 4201 4	1,156 2426 2	0,985 3693 3	0,899 9326 8	0,797 4087 1	0,746 1467 2	0,672 1016 2	0,655 0142 9	0,655 0142 9	0,643 6227 4	0,632 2311 9
%	14,1 304 348	29,07 6087	36,95 6521 7	44,83 6956 5	52,98 9130 4	57,06 5217 4	61,95 6521 7	64,40 2173 9	67,93 4782 6	68,75 4376 8	68,75 4376 8	69,29 3478 3	69,83 6956 5
q(mg/g)	0,01 974 536	0,040 6298 7	0,051 6417 1	0,062 6535 4	0,074 0450 9	0,079 7408 7	0,086 5758	0,089 9932 7	0,094 9296 1	0,096 0687 6	0,096 0687 6	0,096 8282	0,097 5876 4

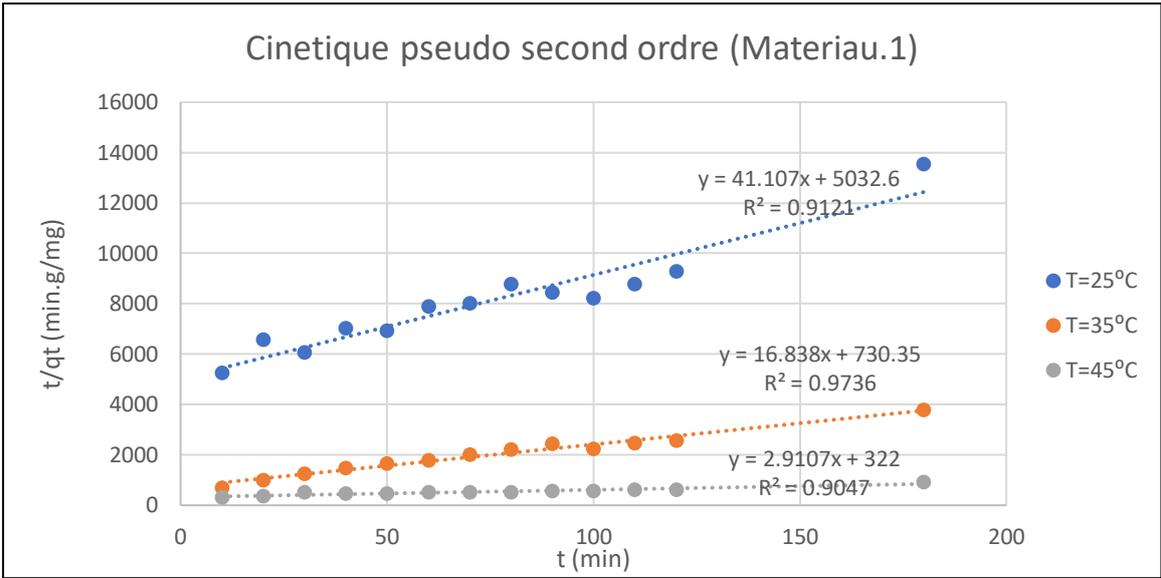
- À pH=10 : le tableau suivant montre le calcul de rendement ainsi la capacité d'adsorption :

Temps	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
A	0,53 8	0,477	0,411	0,364	0,322	0,285	0,223	0,187	0,177	0,144	0,097	0,077	0,055
C(mol/l)	0,19 460 32	0,172 5385 2	0,148 6652 7	0,131 6646 2	0,116 4725 5	0,103 0890 5	0,080 6626 6	0,067 6408 9	0,064 0237 3	0,052 0871	0,035 0864 5	0,027 8521 3	0,019 8943 8
C(mg/l)	3,06 432 774	2,716 8853 8	2,340 9641 3	2,073 2626 4	1,834 0400 2	1,623 2962 9	1,270 1581 5	1,065 1102	1,008 1524 4	0,820 1918 1	0,552 4903 2	0,438 5747 9	0,313 2677 1
%	13,6 436 597	23,43 4992	34,02 8892 5	41,57 3033 7	48,31 4606 7	54,25 3611 6	64,20 5457 5	69,98 3948 6	71,58 9085 1	76,88 6035 3	84,43 0176 6	87,64 0449 4	91,17 1749 6
q(mg/g)	0,03 227 607	0,055 4388 9	0,080 5003 1	0,098 3470 7	0,114 2952 5	0,128 3448 3	0,151 8873 7	0,165 5572 4	0,169 3544 2	0,181 8851 3	0,199 7318 9	0,207 3262 6	0,215 6800 7

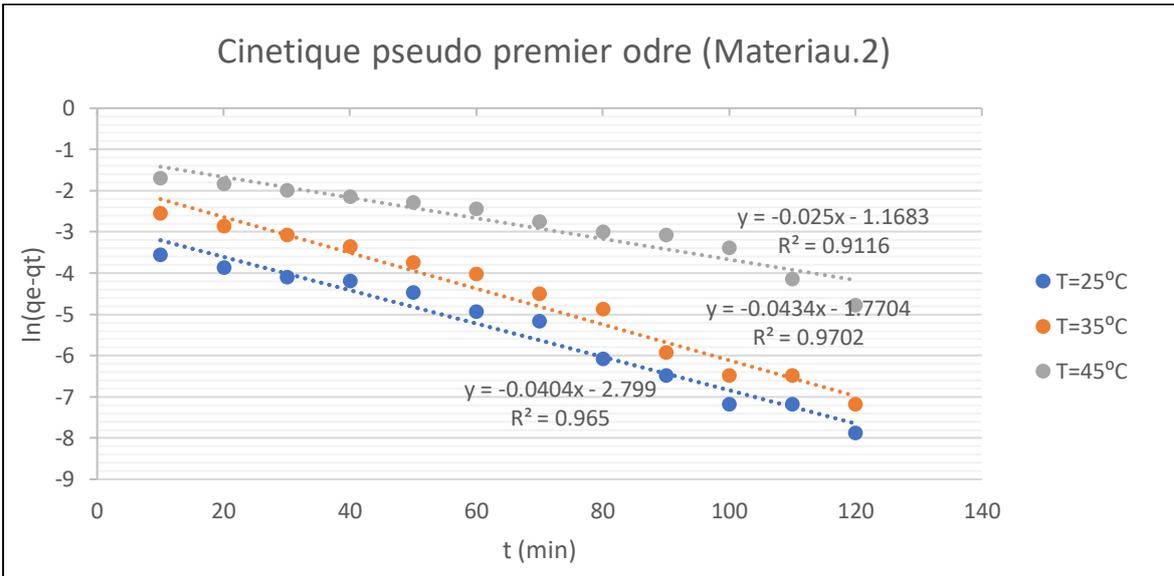
Annexe.2 : Les figures et les équations de la cinétique à différents pH :

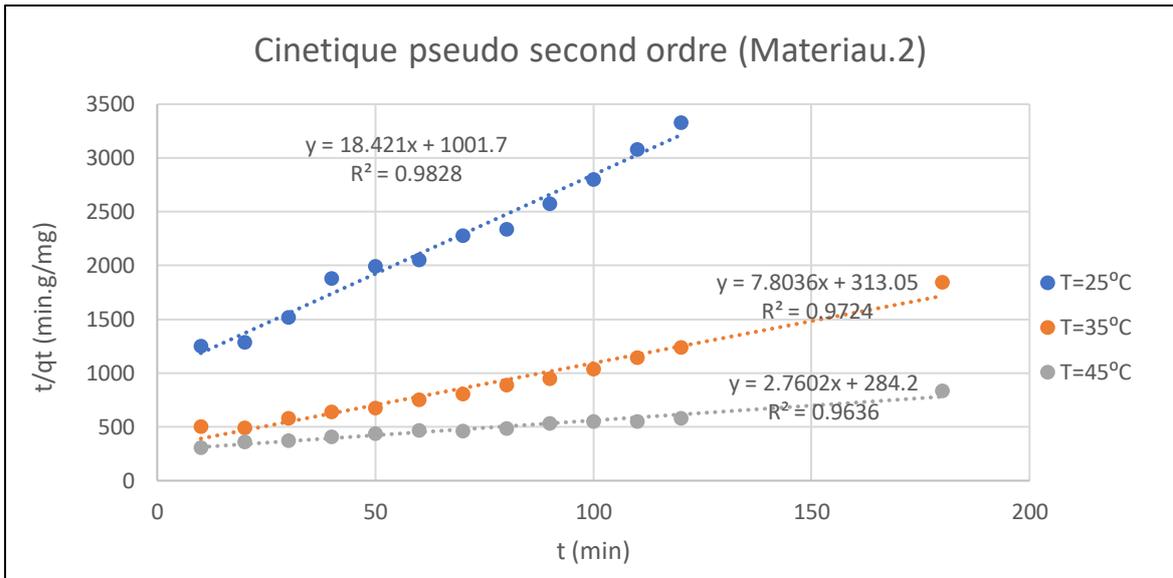
-Pour le matériau.1 :



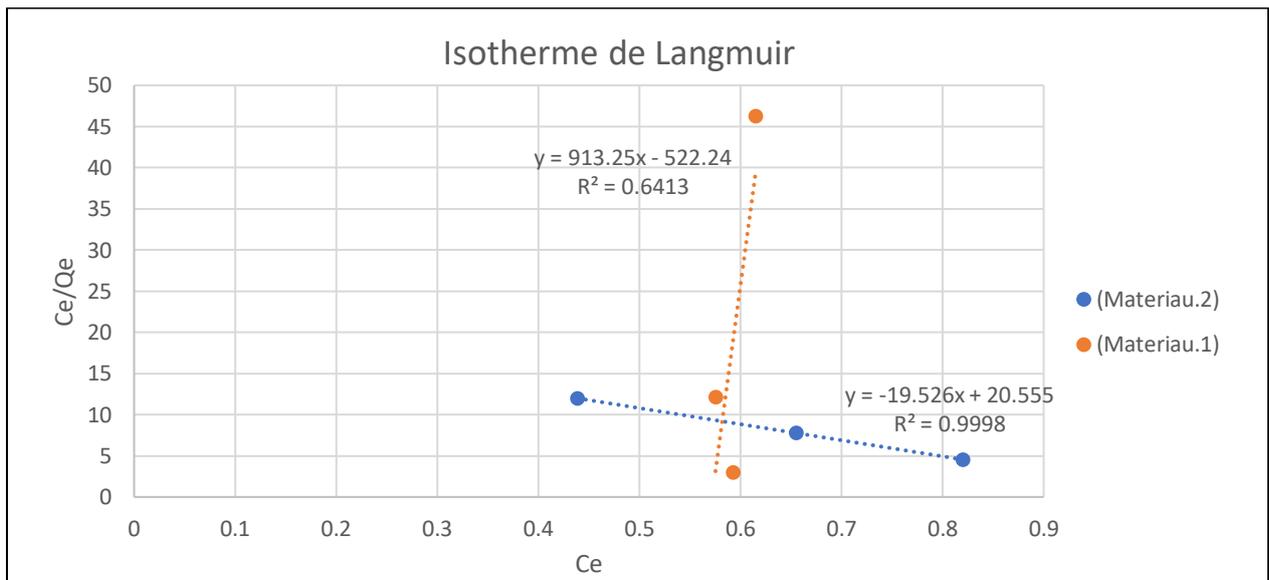


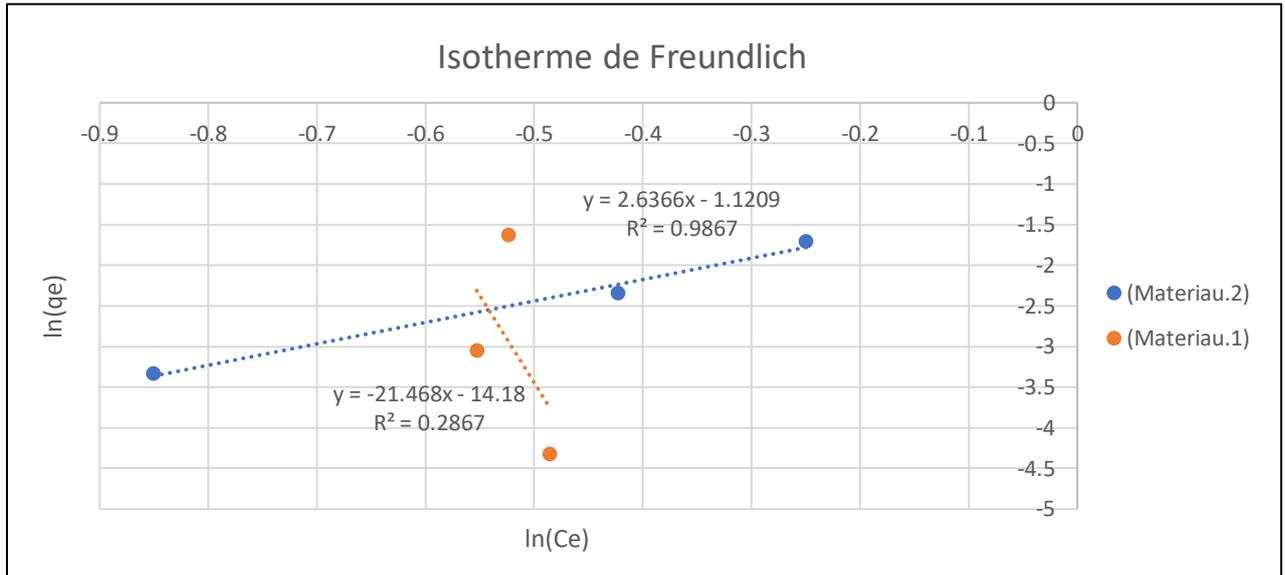
-Pour le matériau.2 :



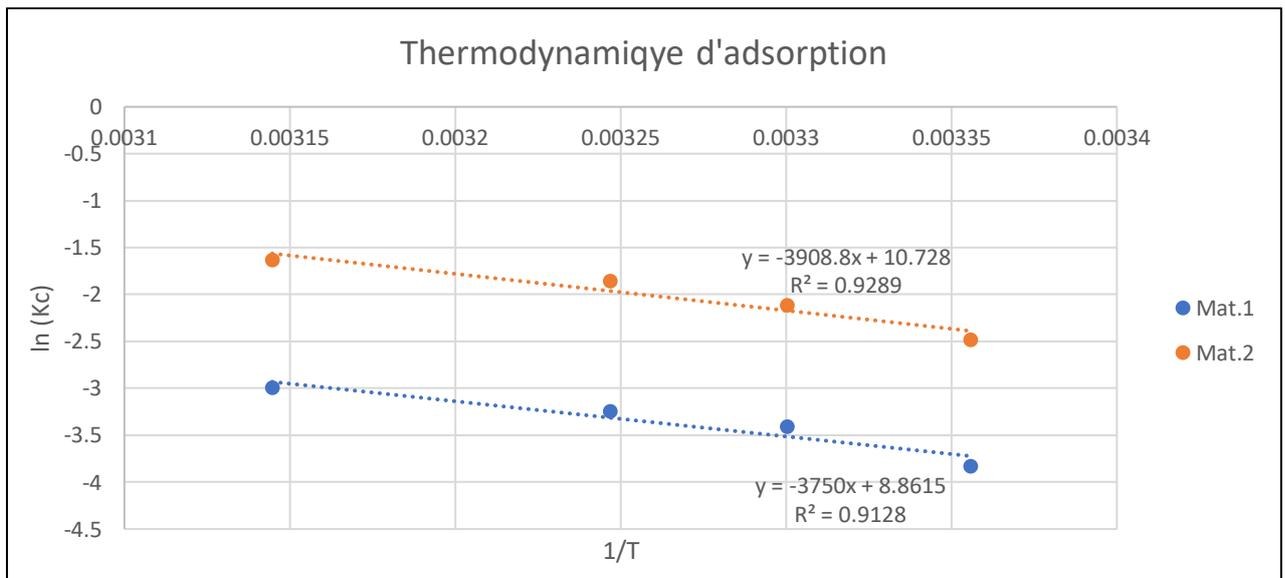


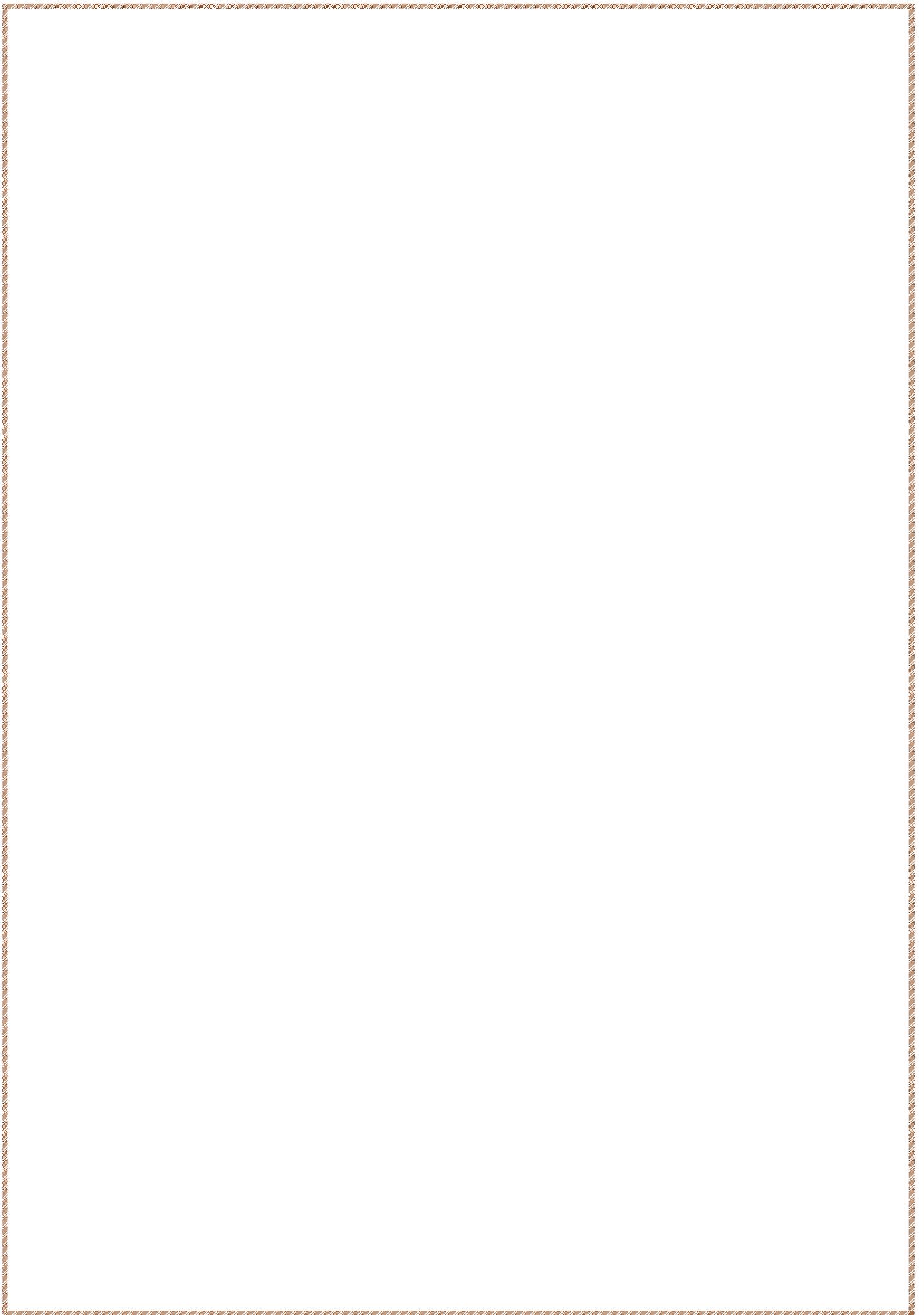
Annexe.3 : La figure et les équations pour l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich pour les deux matériaux :





[Annexe.4 : La figure et les équations pour calculer les paramètres thermodynamiques pour les deux matériaux :](#)





2020/2021

Master Sciences and Techniques: Materials and Processes Engineering

First and last name: *Lafit Amine*

Title: Kinetic and thermodynamic study of copper adsorption by using alginate beads as materials.

Abstract

We present here the adsorption performances of calcium alginate with encapsulated graphene oxide and vanadium oxide gel beads (Ca-Alg/VO/GO) mat.1 and of (Ca-Alg) with encapsulated graphene oxide gel beads (Ca-Alg/GO) mat.2 for the removal of Cu²⁺ ions from an aqueous solution. Different doses of adsorbent, Cu²⁺ concentrations and contact times were studied using equilibrium and kinetic studies. The equilibrium reached has a duration close to 120min for both materials, the optimum pH to have maximum copper (II) removal is 10, the equilibrium adsorption data were fitted to Langmuir isotherms and the maximum adsorption capacities of the (Ca-Alg/VO/GO) and (Ca-Alg/GO) gel beads were found to be 0.014 mg/g and 0.036mg/g respectively. The equilibrium adsorption data were fitted to a pseudo-second order kinetic equation for both materials, The thermodynamic study shows that the adsorption process of copper (II) by both materials is endothermic and spontaneous.

Key words:

Adsorption- Alginate- Graphene- Vanadium- Kinetics- Isotherm- Thermodynamics.

2020/2021

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom : *Lafit Amine*

Titre : *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de cuivre par l'utilisation des billes d'alginate comme matériaux.*

Résumé

Nous présentons ici les performances d'adsorption de l'alginate de calcium avec des billes de gel d'oxyde de graphène et d'oxyde de vanadium encapsulées (Ca-Alg/VO/GO) **mat.1** et de (Ca-Alg) avec des billes de gel d'oxyde de graphène encapsulées (Ca-Alg/GO) **mat.2** pour l'élimination des ions Cu^{2+} d'une solution aqueuse. Différentes doses d'adsorbant, concentrations en Cu^{2+} et temps de contact ont été étudiés en utilisant des études d'équilibre et cinétiques. L'équilibre atteint a une durée proche de 120min pour les deux matériaux, le pH optimal pour avoir une élimination maximale du **cuivre (II)** est de 10, les données d'adsorption à l'équilibre ont été adaptées aux isothermes de Langmuir et les capacités maximales d'adsorption des billes de gel (Ca-Alg/VO/GO) et (Ca-Alg/GO) ont été trouvées à 0,014 mg/g et 0,036mg/g respectivement. Les données d'adsorption à l'équilibre ont été adaptées à une équation cinétique de pseudo-second ordre pour les deux matériaux, L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption du cuivre (II) par les deux matériaux est endothermique et spontané.

Mots clés :

Adsorption- Alginate- Graphène- Vanadium- Cinétique- Isotherme-
Thermodynamique.