

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie des Procédés

MÉMOIRE DE MASTER



Option : Eau, Environnement et Développement Durable

Thème :

*Valorisation du déchet de l'*Anethum graveolens*
dans le traitement des eaux chargées en plomb.*

Présenté par :

Mlle. NEHAB Amel

Encadré par :

Encadreur : Dr HAMITOUCHE Adh'ya-eddine

Co-encadreur : Dr LAZHAR Mouloud

Année universitaire
2013-2014

Dédicaces

Avec toute mon affection , je tiens à dédier le présent « mémoire », en remerciant tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir guidée dans le bon et droit chemin et de me l'avoir éclairé par la « lanterne de l'apprentissage et du Savoir ».

A mes chers parents qui m'ont aidée et soutenue dans mon travail et qui m'ont conseillée une ultime application pour les meilleurs résultats possibles.

A mes sœurs et mes frères

A tous mes nièces et mes neveux

A toutes mes amies

A tous les professeurs qui m'ont encouragée à bien mener mes études en les Remerciant chaleureusement pour tous les efforts fournis dans leur enseignement.

A la fin, je dédie cet ouvrage à tous ceux qui ont été proches de moi aux moments cruciaux et qui ont fait preuve de compassion pour une bonne et totale réussite.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a éclairée le chemin et m'a dotée d'un grand courage afin d'accomplir ce travail à terme.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire du centre de recherche et d'analyse physico-chimique (CRAPC) du Bou esmail, dirigé par monsieur D.

HAMITOUCHE et M. LAZHAR,

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, encadré, conseillé, soutenu et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

Enfin, que tous ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de ma reconnaissance.

Résumé

L'objectif principal de ce travail consiste, à valoriser un sous produit naturel à partir d'un précurseur du déchet végétal (*Anethum graveolens*) et son utilisation dans le traitement des eaux usées par le procédé de biosorption en système discontinu du plomb.

Pour optimiser les paramètres opératoires, des essais ont été réalisées afin d'évaluer : l'effet du temps de contact, concentration initiale du plomb, pH de la solution, masse du biosorbant et la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du plomb et la capacité d'accumulation de l'*Anethum graveolens*.

Une étude cinétique et la détermination de l'isotherme biosorption sont réalisées.

Les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, en fonction de la concentration initiale, sont bien décrites avec le modèle de pseudo-deuxième ordre alors que le modèle d'Elovitch permet une bonne approche uniquement au faible temps.

Les résultats montrent également que l'équilibre adsorption peut être représenté par le modèle de Langmuir.

Mots clés : biosorption, plomb, l'*Anethum graveolens*.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو اختبار الامتصاص الحيوي لرصاص في وسط مائي على المميز المتكون من النفايات النباتية (بسباس البري)

يشترط عند بداية هذا العمل ما يلي: دراسة متعلقة بالحركة و بتحديد درجة الحرارة, تقييم مفعول الوقت اللازم للعملية, التركيز الأولي للرصاص, درجة الحموضة, كتلة الجاذب (بسباس البري) على عملية إزالة الرصاص, سرعة تحريك الرصاص و قدرة (بسباس البري).

تظهر النتائج بشكل عام أن البيانات الحركية التجريبية تتوافق بشكل جيد مع نموذج شبه الدرجة الثانية في حين يوفر نموذج Elovitch نهج جيد فقط في المناطق التي تقع في بداية المنحنيات

يمكن تحقيق توازن الامتصاص عن طريق نموذج aL_{ngmuir}

الكلمات المفتاحية: الرصاص, بسباس البري, الامتصاص.

Abstract

The main objective of the work is the valorization of natural products from vegetal waste (*Anethum graveolens*). This sorbent is used in batch mode by biosorption of waste water pollute by Pb (II).

To eliminate Pb (II) many parameters were considered to evaluate the effect of contact time, initial concentration, pH of the solution, the mass of sorbent and stirring speed on the removal efficiency of the Pb (II).

The kinetics and isotherm biosorption studies were studied.

In addition, the results show that experimental data kinetic are well described with the pseudo-second order model while the Elovitch model comes only at the short time of the curve. The experimental data show also that the biosorption equilibrium was best represented by Langmuir isotherm model.

Keywords: biosorption, lead, *Anethum graveolens*.

Sommaire

Introduction générale	1
	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Généralité.....	3
I.2. Les sources d'émission.....	4
I.2.1. Sources d'origine naturelle.....	4
I.2.2. Sources d'origine humaine.....	4
I.3. Principales industries de rejets de métaux lourds.....	5
I.4. Impact sur l'environnement.....	5
I.5. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	6
I.6. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux.....	6
I.7. Normes de rejets.....	7
I.7.1. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	8
I.8. Généralité sur le plomb.....	9
I.8.1. Origine et caractéristiques.....	9
I.8.2. Principales utilisations.....	10
I.8.3. La contamination de l'eau par le plomb.....	11
I.8.4. La toxicité du plomb.....	11
Chapitre II : Généralité sur le phénomène l'adsorption	
II.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	12
II.2. Classification des phénomènes d'adsorption.....	12
II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	12
II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	12
II.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	13
II.4. Isothermes d'adsorption.....	14
II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	14
II.4.2. Modèles d'isothermes.....	15
II.4.2.1. Isotherme de LANGMUIR.....	16
II.4.2. 2. Isotherme de FREUNDLICH.....	16
II.4.2.3. Isotherme de Temkin.....	17

II.4.2.4. Isotherme de Dubinin-Raduskevich.....	17
II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	18
II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	18
II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	19
II.5.3. Modèle de la cinétique d'Elovich.....	19

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériau biosorbant.....	20
III.1.1. Description de biosorbant (l'anethum graveolens).....	20
III.1.2 Composition chimique.....	21
III.1.3. Domaine d'utilisation.....	21
III.1.4. Préparation du matériau biosorbant.....	21
III.2. Choix du soluté étudié.....	22
III.3. Préparation et étalonnage de la solution.....	22
III.4. Méthode de dosage.....	22
III.5. Protocoles expérimentaux.....	23
III.5.1. Cinétique d'adsorption.....	23
III.5.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	24
III.5.3. Influence du Ph.....	24
III.5.4 Influence de la vitesse d'agitation.....	25
III.5.5. Influence de la masse.....	25
III.5.6. Influence de concentration initiale du plomb.....	26
III.6. Calcul des quantités adsorbées.....	26

Chapitre IV : Biosorption du plomb sur l'Anethum graveolens

IV.1. Résultats de l'application de la biosorption du plomb sur l'Anethum graveolens....	28
IV.1.1. Effet de pH.....	28
IV.1.2. Influence de la vitesse d'agitation.....	29
IV.1.3. Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination.....	30
IV.2. Etude de la cinétique.....	31
IV.2.1. Effet du temps de contact.....	31
IV.2.2. Effet de la concentration initiale.....	32
IV.2.3. Modélisation de la cinétique.....	32

IV.2.3.1. Modèle pseudo d'ordre 1 et 2.....	33
IV.2.3.2. Modèle cinétique d'Elovitch.....	35
IV.3. Etablissement de l'isotherme d'Adsorption.....	37
IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38
IV.4.1.1 Modèle d'adsorption de Langmuir.....	38
IV.4.1.2 Modèle de Freundlich.....	38
IV.4.1.3 Modèle de Temkin.....	39
IV.4.1.4 Modèle de Dubinin-Raduskevich.....	39
Conclusion générale.....	40
Références bibliographiques	

IV.1. Résultats de l'application de la biosorption du plomb sur l'*Anehtumgraveolens*

IV.1.1. Effet de pH

La figure IV.1 présente les variations des rendements d'élimination (%) à l'équilibre en fonction du pH du milieu. L'étude a été effectuée dans la gamme de pH allant de 1 à 6.

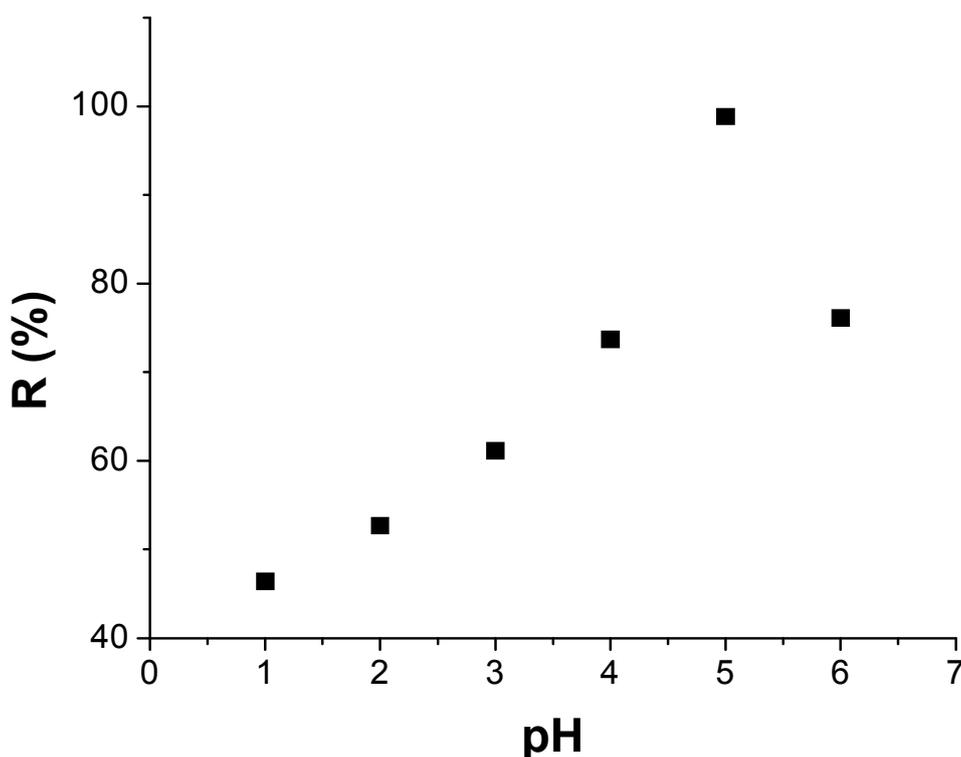


Figure IV.1 : Effet de pH sur la biosorption du plomb par l'*Anehtumgraveolens*
 $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ °C}$, $m = 0,05 \text{ g}$ et $v = 300 \text{ tr/mn}$.

Les résultats montrent que le rendement d'élimination des ions pb^{2+} augmente de 43 à 99 % lorsque le pH varie de 1 à 5, puis diminue régulièrement jusqu'à 76 % lorsque le pH augmente à 6. Donc le rendement d'élimination est maximal à $\text{pH} = 5$.

En se basant sur ces considérations, il est certain, qu'en milieu acide les différents sites actifs deviennent protonés et défavorisent l'adsorption des ions pb^{2+} à travers les forces répulsives.

La diminution des rendements d'éliminations des ions pb^{2+} observée pour des pH supérieures à 5 s'explique par la précipitation du plomb sous forme d'hydroxyde.

L'élimination des ions Pb^{2+} maximal observée à $pH = 5$ s'explique par le fait que l'augmentation du pH de 1 à 5 entraîne la déprotonation, favorise les interactions entre les ions Pb^{2+} et les sites actifs.

IV.1.2. Influence de la vitesse d'agitation

La figure IV.2 présente les variations des rendements d'élimination (%) à l'équilibre des ions Pb^{2+} sur l'anethum graveolens en fonction de la vitesse d'agitation. L'étude a été réalisée dans la gamme de vitesse d'agitation allant de 100 à 400 tr/mn.

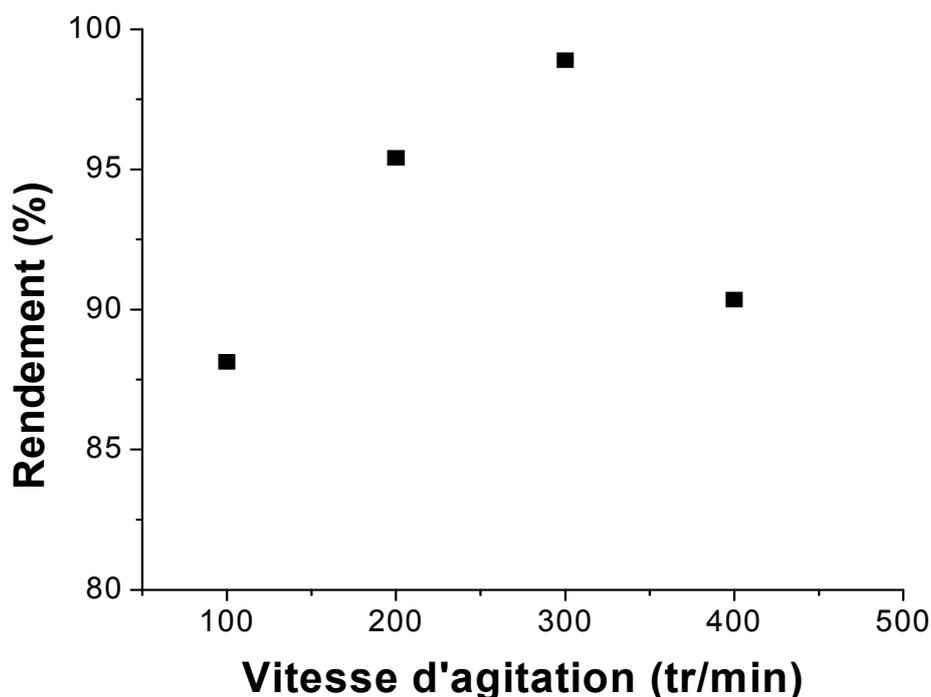


Figure IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du plomb par l'anethum graveolens à, $C_0 = 50\text{mg/L}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $m = 0,05\text{ g}$ et $pH = 5$

On observe sur la figure VI.2 qu'une augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 300 tr/mn, fait augmenter le rendement d'élimination des ions Pb^{2+} . Au-delà de 300 tr/mn le rendement d'élimination diminue.

Le rendement d'élimination est maximal à 300 tr/mn. Nous considérons que cette vitesse (300 tr/mn) est optimale, suffisante pour favoriser le contact biosorbant-biosorbant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces de biosorption.

IV.1.3.Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination

Sur la figure IV.3, nous avons représenté les variations des rendements d'élimination (%) des ions Pb^{2+} sur l'anethumgraveolens en fonction de la masse.

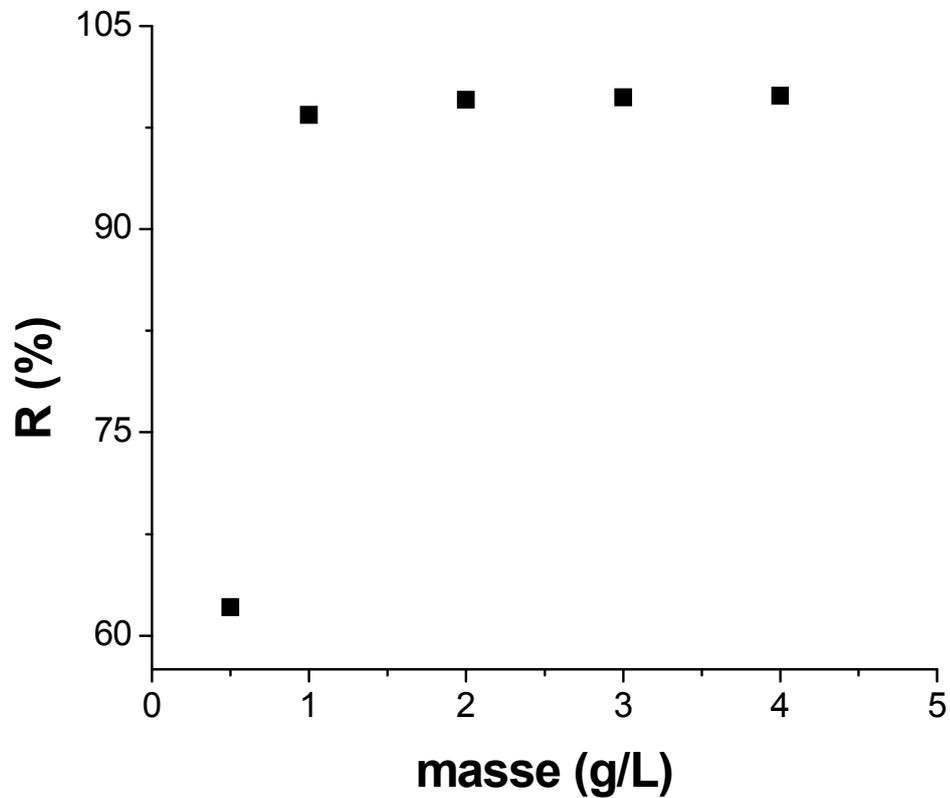


Figure VI.3 : Effet de la masse de biosorbant sur le rendement d'élimination du plomb
 $C_0 = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $v = 300 \text{ tr/mn}$.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du plomb augmentent avec l'augmentation de la masse. En effet, le rendement d'élimination augmente de 62 à 98 (%) lorsque la masse varie de 0.5 à 1 g/l, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Le maximum d'élimination (99%) n'est obtenu que lorsque la masse de l'anethumgraveolens atteint 0.05g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'une importante quantité de plomb.

IV.2. Etude de la cinétique

IV.2.1. Effet du temps de contact

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du plomb, obtenue sur l'Anethum graveolens sont présentés sur la (Figure IV.4). Les courbes représentent les rendements d'élimination du plomb biosorbés en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (50, 100, 200 et 300 mg/L).

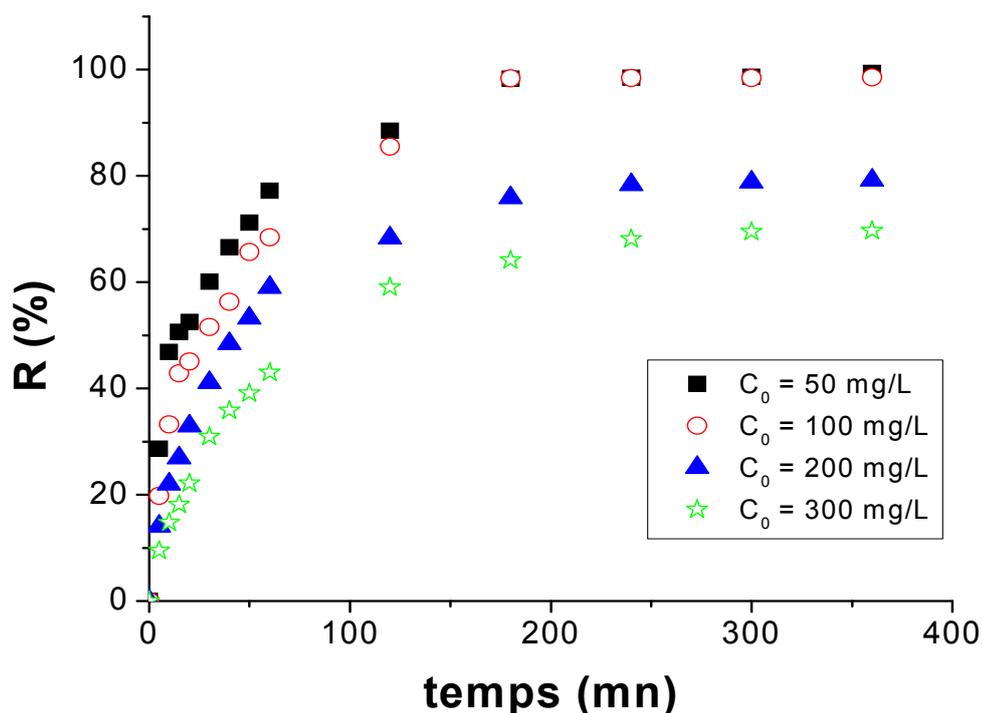


Figure IV.4 : Cinétique de biosorption des ions Pb^{2+} sur l'anethum graveolens pour différentes concentrations initiales. $C_0 = 50$ mg/L, $T = 25^\circ C$ et $pH = 5$

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec un rendement d'élimination du plomb à l'équilibre de 98 % au bout de 240 minutes pour une concentration égale à 50 mg/L.

Dans la deuxième partie, les rendements d'élimination évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

IV.2.2.Effet de la concentration initiale

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale (Figure IV.4).

L'examen de ces courbes montre que l'augmentation de la concentration initiale engendre une diminution du rendement d'élimination à l'équilibre.

D'après les résultats du tableau IV.1, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation. L'efficacité de rendement d'élimination du plomb est de l'ordre de 98,49% pour une concentration de 50 mg/L. Il diminue à 98,32 % lorsque la concentration initiale est de 100 mg/L au bout de 240 minutes et à 75,38 % lorsque cette concentration initiale est de 200 mg/L et à 68,12% lorsque la concentration initiale est de 300 mg/L en espace de 240 minutes. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support.

Tableaux VI.1: temps de contact, rendement d'élimination et quantité biosorbé à l'équilibre du plomb par l'anethumgraveolens pour différentes concentrations initiales.

Support biosorbant	Plomb			
	C ₀ (mg/l)	t _{eq} (min)	R (%)	Q _e (mg/g)
L'anethumgraveolens	50	240	98,49	43,73
	100	240	98,32	104,90
	200	240	75,38	161,89
	300	240	68,12	208,86

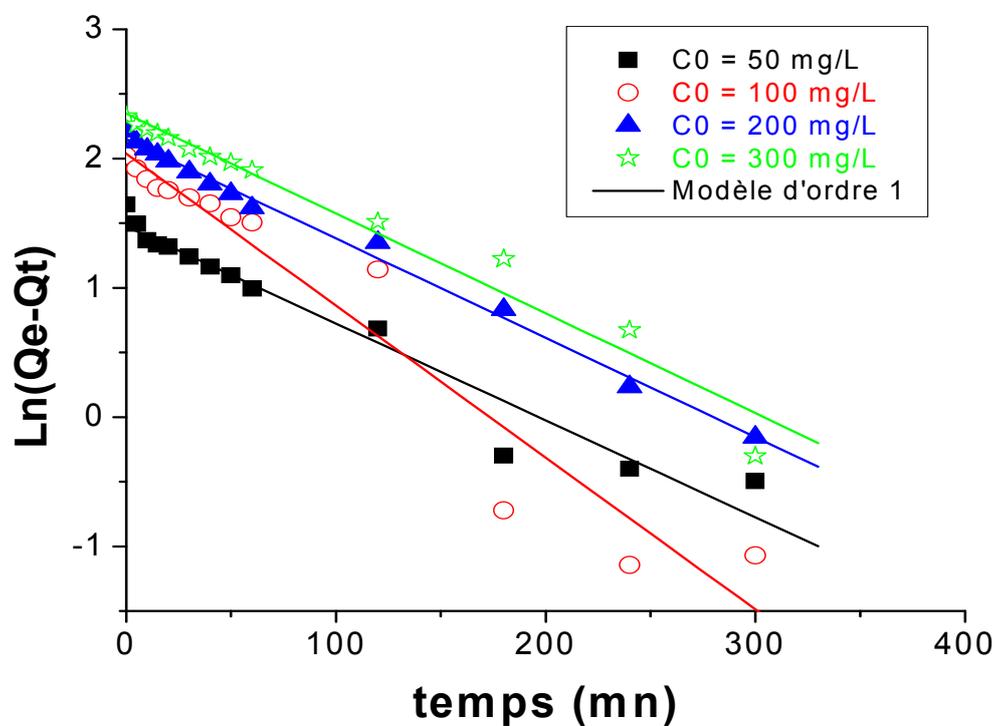
IV.2.3. Modélisation de la cinétique

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre, et d'Elovitch. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique de biosorption.

IV.2.3.1. Modèle pseudo d'ordre 1 et 2

Les figures IV.5 A et B, présentent respectivement les courbes $\ln(Q_e - Q_t)$ et t/Q_t en fonction du temps. Les paramètres k_1 et k_2 calculés à partir des pentes et ordonnés à l'origine ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau IV.1 et IV.2 ci-dessous.

(A)



(B)

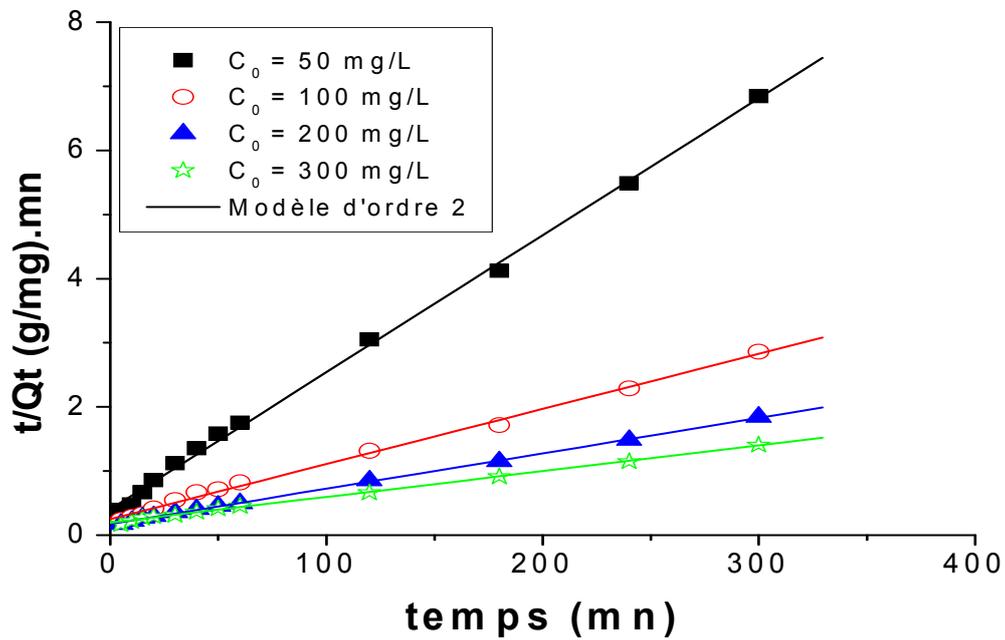


Figure IV.5 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du plomb sur l'anethum pour différentes concentrations initiales. (A) : Modèle d'ordre 1 ; (B) : Modèle d'ordre 2.

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques de modèle pseudo première ordre pour les différentes concentrations initiales en plomb

C_0 (mg/L)	$K_1 \cdot 10^2$ (g.mg.min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
50	0,75	29,51	0,97
100	1,17	109,64	0,97
200	0,768	141,25	0,99
300	0.772	223,87	0,98

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de modèle pseudodeuxième ordre pour les différentes concentrations initiales en plomb.

C_0 (mg/L)	$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg.min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
50	1,120	46,948	0,99
100	0,297	116,279	0,99
200	0,175	181,488	0,99
300	0,082	248,756	0,99

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau IV.2 et IV.3, nous remarquons que le modèle de pseudo première ordre est le plus fiable pour décrire les données expérimentales des cinétiques d'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'anethum car le coefficient de corrélation R^2 du modèle pseudo d'ordre 2 est supérieure à ceux obtenus pour le modèle d'ordre 1. De plus la constante de vitesse de biosorption du plomb sur l'anethum graveolens augmente dans le sens contraire de la concentration initiale de la solution.

IV.2.3.2. Modèle cinétique d'Elovitch

Les courbes représentant la modélisation des données expérimentales de la cinétique de biosorption du plomb sur l'anethum graveolens par l'emploi du modèle d'Elovitch sont illustrés sur la figure VI.6

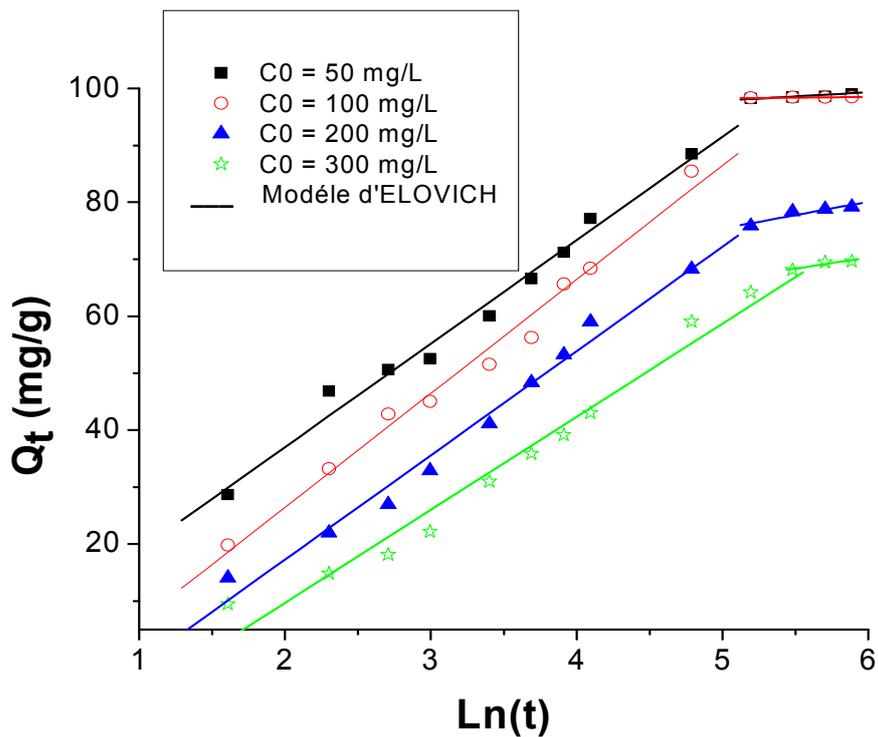


Figure VI.6 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du plomb sur l'anethumgraveolenpour différentes concentrations initiales par l'emploi du modèle d'Elovitch

Tableau IV.4: Paramètres cinétiques de modèle d'Elovitch pour les différentes concentrations initiales en plomb

C_0 (mg/L)	a	b	R^2
50	18,864	0,0550	0,99
100	10,171	0,0499	0,99
200	6,360	0,0546	0,99
300	4,001	0,0612	0,98

La figure VI.6 montre que le modèle d'Elovitch ne décrit pas la totalité des résultats expérimentaux. Seuls les domaines situés au début des courbes assurant la vérification du modèle. Donc on peut conclure que le phénomène de chimisorption ne serait impliqué uniquement dans la première partie des courbes.

IV.3. Etablissement de l'isotherme d'Adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues d'abord, par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ ou Q_e et C_e sont respectivement la quantité du métal adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce métal.

L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure VI.7.

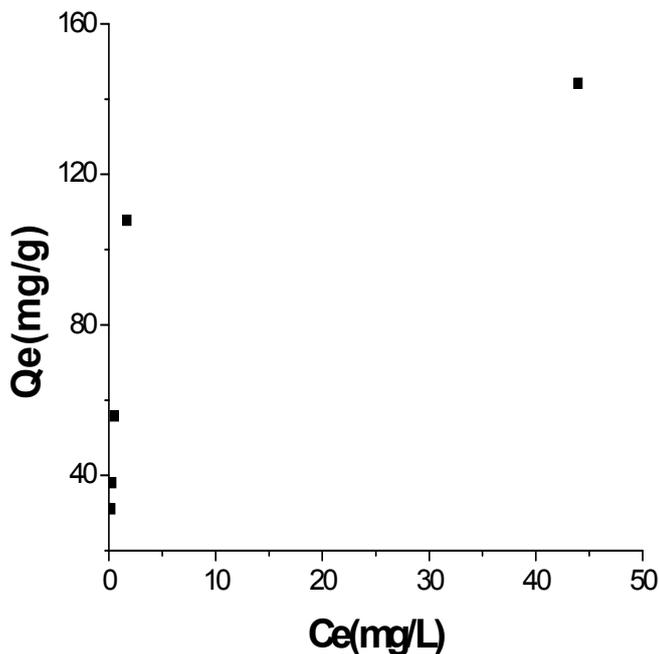


Figure
IV.7 : Isotherme expérimentale d'adsorptions du plomb par l'Anethum graveolens à $C_0 = 50$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$.

Cette figure nous montre que :

✓ La quantité de biosorption du plomb sur l'anehtumgraveolens augmente remarquablement par de faibles concentrations à l'équilibre.

✓ L'isotherme présente un pallier indiquant la saturation des sites actifs de la surface et donc la formation de la monocouche.

En se référant à la classification de Giles et al [29], cette isotherme correspond à celle de type H (Haut affinité).

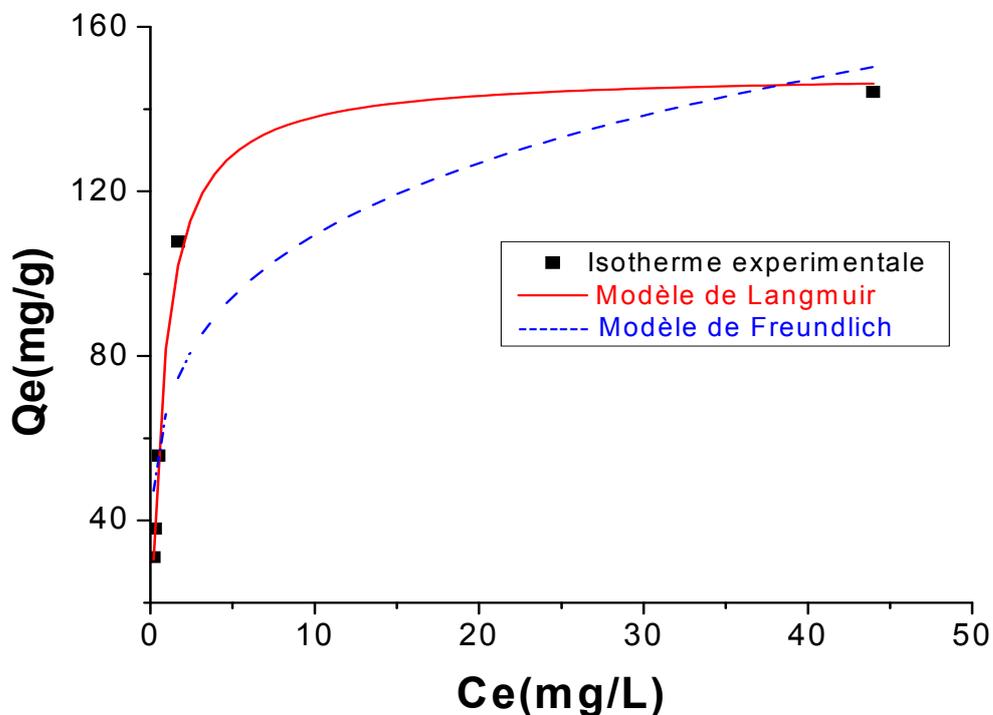
IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant quatre modèles :Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich.

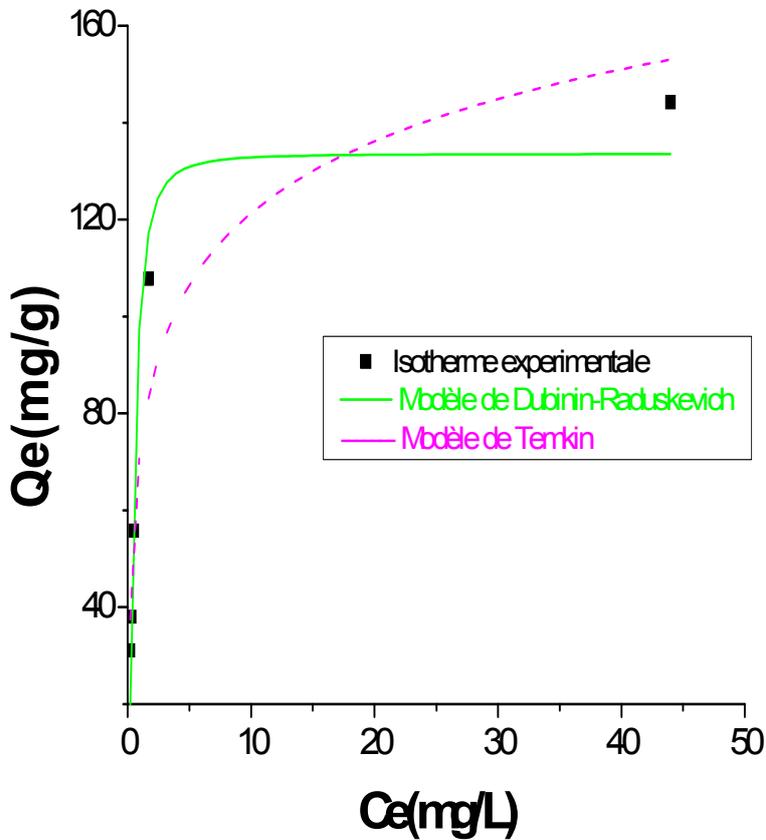
L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

Les figures VI.8 A et B montrent les ajustements non linéaires, des données expérimentales de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevichobtenus lors de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'anethumgraveolens. Les paramètres caractérisant ces modèles ont été déterminées et regroupées dans le tableau VI.5.

(A)



(B)



Figure

IV.8. : Modélisation des isothermes d'adsorption du plomb par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich

Tableau IV.5 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Dubinin-Raduskevich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin			Modèle de DubininRaduskivich		
K_L	q_m	R^2	K_F	$1/n_f$	R^2	B_T	K_T	R^2	B_d	q_m	R^2
1,33	143.884	0,99	60.70	0.27	0,91	21,407	29,37	0,96	7,622	120,54	0,97

Au vu de ce Tableau, il apparaît clairement que la valeur du coefficient de corrélation R^2 du modèle de Langmuir est supérieure à ceux trouvés pour Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich. Ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par le modèle de Langmuir.

Conclusion générale

Notre objectif principal est la valorisation d'un déchet végétale (*Anethum graveolens*), largement disponible en Algérie, dans le traitement des effluents liquides

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

✓ La capacité de biosorption du plomb augmente dans le même sens que la concentration initiale de la solution. Le maximum d'élimination (99%) est obtenu pour $m = 0.005$ g du *Anethum graveolens*, $\text{pH} = 5$ et une vitesse d'agitation égale à $v = 300$ tr/mn.

✓ La cinétique de biosorption du plomb, révèle un temps de pseudo- d'équilibre de l'ordre de 240 minutes

✓ Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont globalement bien décrites par le modèle de pseudo-ordre 2.

✓ Le modèle d'Elovitch ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe. Seuls les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent des variations linéaires avec $\ln(t)$.

✓ L'isotherme d'adsorption du plomb sur *Anethum graveolens* est de type H. La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Langmuir s'applique bien aux points expérimentaux par rapport aux autres modèles.

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1: Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH..... 9

Chapitre II : Généralité sur le phénomène l'adsorption

FigureII.1:Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... 13

Figure II.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al..... 15

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III.1: Plante d'anethumgraveolens..... 20

Figure III.2: Anethumgraveolens..... 21

Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du plomb..... 23

Chapitre VI : Biosorption du plomb sur l'Anethumgraveolens

Figure IV.1 : Effet de pH sur la biosorption du plomb par l'anethumgraveolens..... 28

Figure IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du plomb par l'anethum.. 29

Figure VI.3 : Effet de la masse de biosorbant sur le rendement d'élimination..... 30

Figure IV.4 : Cinétique de biosorption des ions Pb^{2+} sur l'anethumgraveolens pour différentes concentrations initiales..... 31

Figure IV.5 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du plomb sur l'anethumgraveolens pour différentes concentrations initiales. (A): Modèle d'ordre 1 ; (B): Modèle d'ordre 2..... 32

Figure VI.6 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du plomb sur l'anethumgraveolens pour différentes concentrations initiales par l'emploi du modèle d'Elovit.... 36

Figure IV.7 : Isotherme expérimentale d'adsorptions du plomb par l'Anethum..... 37

Figure IV.8. : Modélisation des isothermes d'adsorption du plomb par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich..... 39

Liste des Abréviations

Abs : Absorbance.

C : La concentration du soluté.

C₀ : concentration initiale du plomb (mg/L).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

K_f : Constante de Freundlich.

K₁ : Constante de Langmuir.

K_t : Constante de Temkin

K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

K₂ : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

1/n : l'intensité de l'adsorption.

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

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

R² : Coefficient de corrélation

R : Rendement d'élimination (%)

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.....	4
Tableau I.2 : Principales industries de rejets dans le monde.....	5
Tableau I.3 : quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine.....	6
Tableau I.4 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds.....	7
Tableau I.5: Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur.....	7
Tableau I.6 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).....	8
Tableau I.7 : Principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	10

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimique du plomb.....	22
Tableau III.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption.....	24
Tableau III.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption.....	24
Tableau III.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du PH.....	25
Tableau III.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la vitesse d'agitation.....	25
Tableau III.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la masse.....	26
Tableau III.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de concentration initial.	26

Chapitre IV : Biosorption du plomb sur l'Anethum graveolens

Tableau IV.1: temps de contact, rendement d'élimination et quantité biosorbé à l'équilibre du plomb par l'anethum graveolens pour différentes concentrations initiales.....	32
Tableau IV.2: Paramètres cinétiques de modèle pseudo première ordre pour les différentes concentrations initiales en plomb.....	34
Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de modèle pseudo deuxième ordre pour les différentes concentrations initiales en plomb.....	35
Tableau IV.4: Paramètres cinétiques de modèle d'Elovitch pour les différentes	

concentrations initiales en plomb.....	36
Tableau IV.5 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Dubinin-Raduskevich.....	39

CHAPITRE II

*Généralité sur le
phénomène
d'adsorption*

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

CHAPITRE III

Matériel

et

Méthode

CHAPITRE IV

Résultats

et

Discussion

Introduction

Conclusion

*Références
bibliographique*

ANNEXE

Les éléments métalliques sont sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires, voir, indispensables aux êtres vivants [1]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [2]. La présence de métaux lourds dans l'univers pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [3]. Ces métaux ne présentent pas les mêmes risques, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. La différence de leur toxicité est très variable par l'impact sur l'environnement [4].

I.1.Généralité

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent 5 g/cm³. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants.

En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (**As**), le cadmium (**Cd**), le chrome(**Cr**), le cuivre (**Cu**), le mercure (**Hg**), le manganèse (**Mn**), le nickel (**Ni**), le plomb (**Pb**), l'étain (**Sn**), le zinc (**Zn**) [5-6].

I.2. Les sources d'émission

Chaque année, une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination à plusieurs origines :

I.2.1. Sources d'origine naturelle

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches aux infiltrations, ainsi qu'à la biolixiviation [7].

I.2.2. Sources d'origine humaine

Les principales origines des métaux lourds sont les secteurs industriels. Ils sont nombreux et variés. On pense immédiatement aux industries d'extraction et de traitement de ces métaux.

Le tableau suivant présente les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [8].

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [8].

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (tonne/année)	
	Source naturelle	Source artificielle
Chrome (Cr)	44,000	30,770
Cuivre (Cu)	28,000	38,189
Nickel (Ni)	30,000	55,642
Plomb (Pb)	12,000	331,854

I.3. Principales industries de rejets de métaux lourds

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier, car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation...etc.

Les principales industries responsables de ces effluents sont illustrées dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Principales industries de rejets [9].

Types d'industries	Types de métaux rejetés
Traitement de surface	Chrome, cadmium, nickel, cuivre.....
Production de peinture	Zinc, cadmium, cuivre
La tannerie	Chrome
Production d'insecticides et d'herbicides	Cuivre, mercure, zinc, manganèse
Les engrais	Cadmium, cuivre, nickel, zinc, plomb
Carburantes	Nickel, cuivre, cadmium, mercure

I.4. Impact sur l'environnement

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Tableau I.3 : quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine [10].

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

I.5. Forme des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organique ou minérale qui se trouvent en suspension ou dissoutes. Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous la formes suivantes : [11].

- ✓ Colloïdale.
- ✓ Soluble.
- ✓ En suspension.

I.6. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux

D'après le rapport 261 (2000-2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques [12], les méthodes de traitement des eaux chargées en métaux lourds sont données dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds [12].

	<u>M</u> <u>e</u>	<u>A</u> <u>t</u>	<u>P</u> <u>b</u>	<u>C</u> <u>e</u>	<u>Z</u> <u>c</u>	<u>N</u> <u>e</u>	<u>C</u> <u>e</u>	<u>C</u> <u>m</u>	<u>C</u> <u>o</u> <u>b</u> <u>a</u>	<u>V</u> <u>a</u> <u>n</u> <u>a</u> <u>d</u> <u>i</u> <u>u</u> <u>m</u>
<u>Pré-chloration</u>	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds									
<u>Coagulation</u>	*	***	***	***	**	**	-		-	*
<u>Filtres à sable</u>	***	***	***	***	** *		-	***	-	
<u>Échangeurs d'ions</u>	**	**	***	**	**		***	***	**	**
<u>Charbon actif</u>	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

- : Pas d'effet / * : Peu d'effet / ** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur / *** : excellent

I.7. Normes de rejets

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution [13].

Le tableau (I.5) ci-dessous indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie.

Tableau I.5: Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [13].

Polluant	Valeurs limite (mg/l)
Aluminium	0,1
Cadmium	3
Chrome	0,5
Manganèse	3
Mercure	1
Cuivre	0,5
Plomb	0,5

I.7.1.Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau suivant qui représente le seuil fixé par l'organisation mondiale de santé (OMS) [14,15].

Tableau I.6 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).

Métal	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/L).
Chrome	0,5
Nickel	0,5
Mercure	0,1
Plomb	0,5
Sélénium	0,1
Zinc	2
Cuivre	1
Fer	2
Arsenic	0,5

I.8. Généralité sur le plomb

I.8.1. Origine et caractéristiques

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. Il est difficilement détruit, et non dégradable dans le sol. Le plomb peut se retrouver sous forme ionique, dissoute ou liée, plus ou moins fortement aux particules.

Le plomb (Pb) dont le poids atomique relatif est de 207.2g/mol fait partie de la sixième période avec un numéro atomique $Z=82$, et du quatorzième groupe pour les électrons de valence qu'il comporte.

Il peut prendre plusieurs états d'oxydation ; le plomb bivalent (Pb^{2+}) et le plomb tétravalent (Pb^{4+}) sont les plus communs en milieu naturel [16,17].

Le Plomb se trouve sous les formes chimiques suivantes:

Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$, $Pb(OH)_2$, $PbOH^+$, $PbSO_4$, $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$.

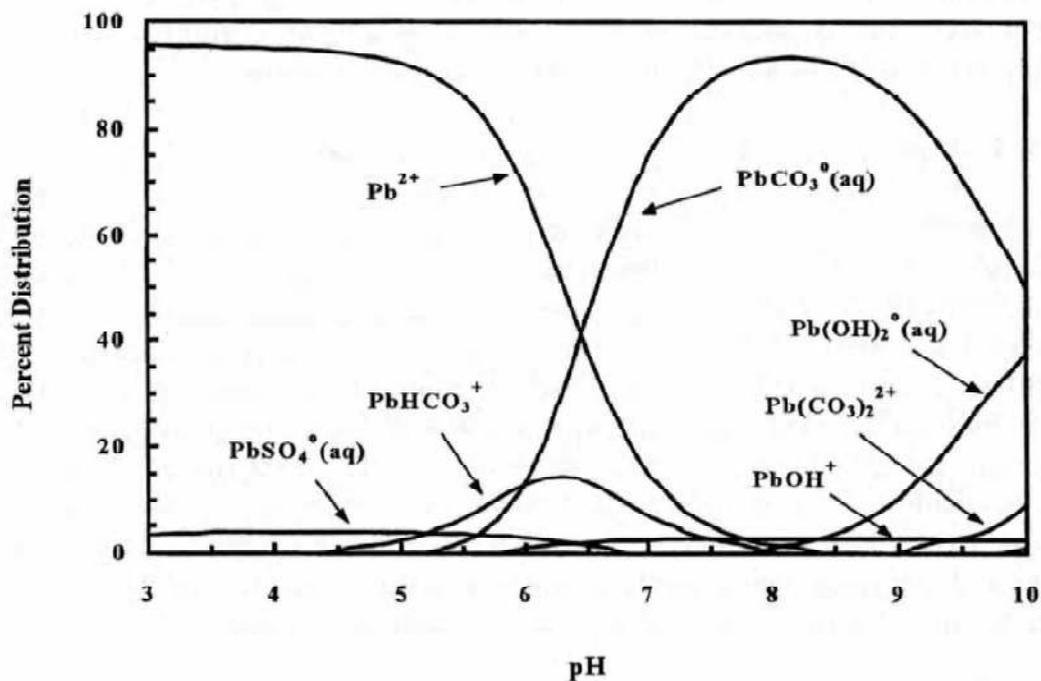


Figure I.1 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [18].

Tableau I.7 : Principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Caractéristiques	Plomb
Masse atomique relative	207,2 (mg/l)
Nombre d'oxydation	4-2
Rayon atomique	0,154 (nm)
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Etat physique (20°C)	Solide
Point de fusion	327 °C
Point d'ébullition	1740°C

I.8.2. Principales utilisations

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables. La métallurgie a connu son apogée sous l'empire romain, lorsque le plomb était utilisé pour la production de la monnaie, les canalisations, la vaisselle... Ce phénomène peut être parfaitement suivi par l'analyse des glaces polaires [19].

La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations massives et une augmentation exponentielle depuis un siècle tout en se transformant radicalement. Pendant la première moitié du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures. Dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée.

I.8.3. La contamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [20]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension [21].

I.8.4. La toxicité du plomb

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

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [22].

II.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [23]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [24]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la **chimisorption** et la **physisorption**.

II.2. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [25]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [23-25]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et a la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles - dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [25,26].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans les quels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

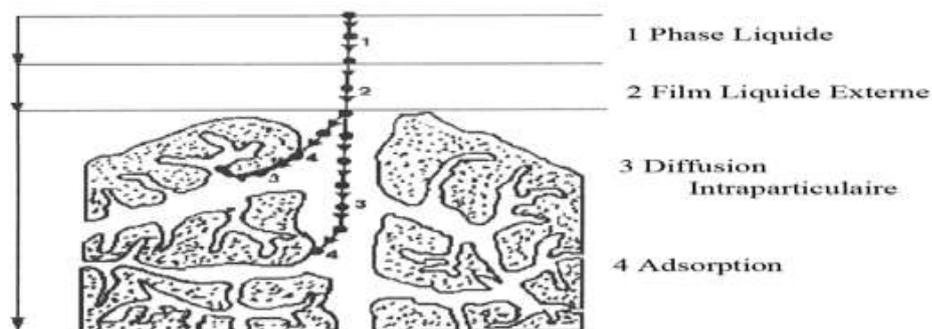


Figure II.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [27].

II.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure II.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [28].

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption) coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [28].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [28].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste

constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [28].

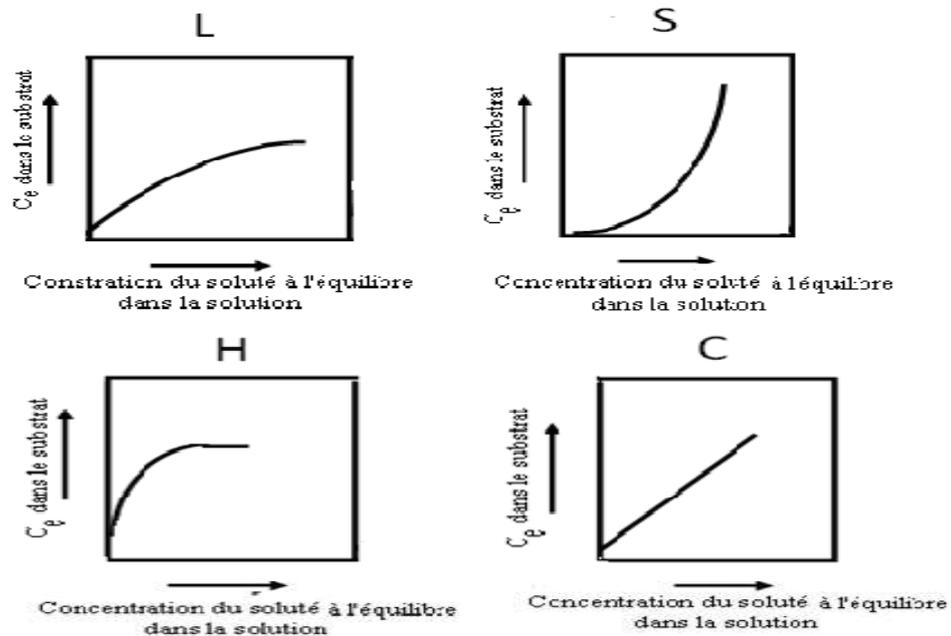


Figure II.2.classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [28].

II.4.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.4.2.1. Isotherme de LANGMUIR

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption, à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (\text{II.1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [29]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.2})$$

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{KQ_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Qm et K. Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Qm et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide, la valeur de Qm exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [30].

II.4.2. 2. Isotherme de FREUNDLICH

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toute fois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [28]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $\frac{1}{n}$: constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [31]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

II.4.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [32]:

$$q_e = (RT/b_t) \text{Ln} (K_t \cdot C_e) \quad (\text{II.5})$$

ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \text{Ln} K_t + B_1 \text{Ln} C_e \quad (\text{II.6})$$

Avec $B_1 = RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (Lg^{-1}), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

II.4.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [33]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption. L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.7})$$

L'équation (II.7) peut être linéarisée sous forme :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.8})$$

Avec q_m , la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide et ε , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \text{Ln} (1 + (1/C_e)) \quad (\text{II.9})$$

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. β et E (kJmol^{-1}) sont liés par la relation.

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, en traçant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de qm (mol.g^{-1}) et $\beta.E$ permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ le processus est dominé par la diffusion intra particule.

II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [34].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [35].

La loi de vitesse s'écrit:

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.11})$$

Avec:

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}),

t : le temps de contact (min),

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (II.10) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (\text{II.12})$$

II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [36]. Ce modèle du pseudo

second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.13})$$

L'intégration de l'équation (II.12) donne:

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e \quad (\text{II.14})$$

Avec :

K_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$),

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de T .

II.5.3. Modèle de la cinétique d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée. L'équation d'Elovich peut être exprimée comme suit [37].

$$qt = 1/b \cdot \text{Ln}(ab) + 1/b \cdot \text{Ln}(t) \quad (\text{II.15})$$

où la constante « a » représente le taux initial d'adsorption et « b » une constante liée à l'énergie d'activation et la chaleur d'adsorption

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de la biosorption du plomb sur un déchet d'origine végétal (l'*Anethumgraveolens*), qui est un biosorbant naturel qui est en abondance dans plusieurs régions Algérienne, nous l'avons utilisé après avoir extrait l'huile essentielle (sans traitement préalable).

III.1. Matériau biosorbant

Au cours de cette étude, nous avons utilisé une plante de la famille des apiacées (ou ombellifères) appelé *Anethum*, comme biosorbant, son nom vient du latin *Anethum*, emprunté au grec *Anéthon*, d'origine inconnue. Originaire du bassin méditerranéen (*Anethumgraveolens*) ou d'Asie centrale (*Anethumsowa*).

L'*Anethum* est cultivé comme plante condimentaire pour ses feuilles et ses grains très aromatique, et se rapproche du fenouil par son odeur et ses propriétés, d'où ses noms de fenouil batard ou faux anis.



Figure II.1 :Plante d'*Anethumgraveolens*

III.1.1. Description de biosorbant (l'*anethumgraveolens*)

C'est une plante annuelle à tige lisse, de 80 à 150 cm avec un étalement d'une trentaine de centimètres. Les feuilles sont très découpées, fines, de couleur vert bleuté. La floraison produit des ombelles terminales à fleurs jaune verdâtre parfumées. Chaque fleur a 5 pétales jaunes et 5 étamines les grains sont petites (2,5 mm), ovales, aplaties à côtes proéminentes, de couleur brune, se scindent en deux au séchage, et sont matures en août-septembre.



Figure III.2 : l'anethum de graveolens

III.1.2 Composition chimique

Les fruits de l'aneth contiennent une huile essentielle (2,5 à 4 %) renfermant de la carvone, de la myristicine et de l'apiol. Ils contiennent également des tanins et des mucilages.

Les huiles essentielles de la menthe et du fenouil sont carminatives. Elles stimulent la sécrétion de la vésicule biliaire (la bile) qui facilite la digestion des matières grasses. En outre, les essences naturelles de la menthe et de fenouil ont un effet spasmolytique.

III.1.3. Domaine d'utilisation

L'aneth est utile dans les cas de :

- ✓ Digestion difficile
- ✓ Spasmes intestinaux, coliques
- ✓ Infection urinaire
- ✓ En complément de remèdes contre la toux, le rhume et la grippe

III.1.4. Préparation du matériau biosorbant

La plante de l'anethum graveolens d'origine végétale ont été cueillie dans la commune de koléa, la cueillette a été faite au mois de septembre, par les membres des deux divisions santé et agroalimentaire et sciences des aliments au niveau du centre de recherche de Bou-Ismaïl (C.R.A.P.C). Après hydrodistillation, le déchet a été manuellement lavé avec de

l'eau distillée puis séché à l'étuve à 60° C pendant 48 heures, puis broyé afin d'obtenir des grains de petite taille inférieur à 350 µm. La biomasse obtenu est stocké dans un dessiccateur.

III.2. Choix du soluté étudié

Pour évaluer l'efficacité du biosorbant préparé à partir d'un déchet végétale (l'Anethum graveolens) dans le domaine du traitement des eaux usées, le plomb (Pb) a été choisi comme polluant modèle.

Les principales caractéristiques physico-chimique du plomb sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : caractéristiques physico-chimique du plomb

Symbole	Pb
Formule brute	Pb Cl ₂
Solubilité (g/L)	9
Masse molaire (g/mol)	207.2
λ_{\max} (nm)	283.3

III.3. Préparation et étalonnage de la solution

La solution du plomb utilisée est préparée à une concentration inférieure à sa solubilité. Nous avons d'abord préparé une solution mère de concentration (1 g/L), à partir de laquelle nous avons préparé, par la suite, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

III.4. Méthode de dosage

Les mesures de concentrations en plomb sont réalisées à la longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_{\max} = 283.3 \text{ nm}$ à l'aide d'un appareil de marque, (Varian Spectr AA 110).

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en plomb (Figure III.3).

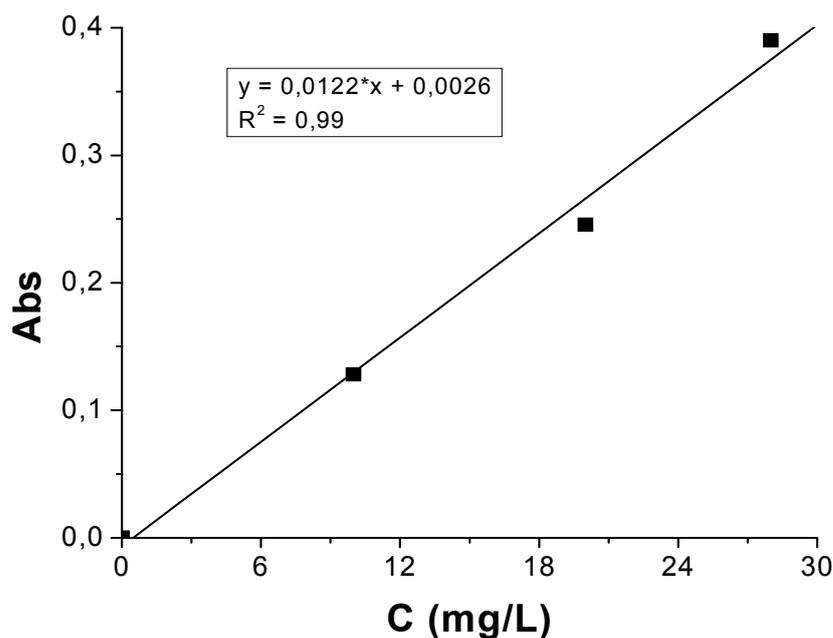


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du plomb

III.5. Protocoles expérimentaux

III.5.1. Cinétique d'adsorption

L'étude expérimentale de la cinétique a été réalisée en utilisant une série de plusieurs erlenmeyers de 100 ml dans les mêmes conditions opératoires auxquelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes (V), chaque erlenmeyer représente un essai pour un temps t. Les essais ont été réalisés à des valeurs de pH initial (pH). L'ensemble est soumis à des agitations de 300 tr/mn à l'aide d'un agitateur orbital (IKA 130s), à la température ambiante. Les prélèvements sont ainsi effectués à des intervalles de temps variant de 0 à 6 heures de contact.

Après centrifugation à 300 tr/min puis une filtration par des filtres seringues 0,45 µm, les solutions sont analysées directement par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption

Paramètres	Valeurs
C_0 (mg/l)	50

T°C	25
pH	5
V (ml)	50
m (g)	0,05
v (tr/mn)	300
t (h)	0 à 6

III.5.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption

L'étude expérimentale des équilibre d'adsorption du plomb sur le support adsorbant (l'Anethumgraveolens) à été réalisé par la préparation de plusieurs erlenmeyers de 100 ml, contenant tous les mêmes volumes (V) de la solution du plomb de concentration initiale fixe (C_0) aux quelles sont ajoutés des masses d'adsorbant variant de 0.5 à 4 g/l.

Ces flacon sont fermés et soumis à des agitations de 300 tr /mn à l'aide d'un secoueur mécanique à la température ambiante, pendant un temps de contacts moyen de 6 heures. Après filtration, les solutions du plomb sont analysées directement par SAA à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption

Paramètres	Valeurs
C_0 (mg/l)	50
T°C	25
pH	5
V (ml)	50
m (g)	0.025 à 0.2
t (h)	6
v (tr/mn)	300

III .5.3. Influence du pH

Dans un premier temps, les expériences d'adsorption duplombest menée au pH d'équilibre. Dans un second temps, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du soluté est réalisée en faisant varier le pH de 1 à 6.

L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le Tableau III. 4 suivant :

Tableau III.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.

Paramètres	Valeurs
C_0 (mg/l)	50 mg/L
T (°C)	25
pH	1 à6
V (ml)	50
m (g)	0,05
t (h)	6
v (tr/mn)	300

III.5.4 Influence de la vitesse d'agitation

Nous avons étudiée l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité du biosorption du plomb. Des expériences de biosorptiondu plomb par l'Anethumgraveolens sont réalisées en faisant varier l'influence de la vitesse d'agitation allant de (100 à 400 tr/mn).

Toutes les conditions opératoires utilisées sont données dans le tableau III.5 suivant :

Tableau III.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la vitesse d'agitation.

Paramètres	Valeurs
C_0 (mg/L)	50
T°C	25
pH	5
V (ml)	50
m (g)	0,05
t (h)	6
v (tr/mn)	100 à 400

III.5.5. Influence de la masse

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet de la masse de support adsorbant sur la rétention du plomb. Pour ce faire, des expériences de biosorption du plomb par l'*Anethum graveolens* sont réalisées en faisant varier la masse allant de (0,5 à 4 g/l).

Toutes les conditions opératoires utilisées sont données dans le tableau III.6 suivant :

Tableau III.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la masse

Paramètres	Valeurs
C ₀ (mg/L)	50
T (°C)	25
pH	5
V (mL)	50
m (g)	0.025 à 0.2
t (h)	6
v (tr/mn)	300

III.5.6. Influence de concentration initiale du plomb

La cinétique de biosorption du plomb sur l'*Anethum graveolens* est réalisée en faisant varier la concentration initiale (C₀) à pH initiale et à température ambiante. Les conditions opératoires utilisées sont données dans le tableau III.7 suivant

Tableau III.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de concentration initiale

Paramètres	Valeurs
C ₀ (mg/L)	50 à 300
T (°C)	25
pH	5
V (mL)	50
m (g)	0.005
t (h)	0 à 6
v (tr/mn)	300

III.6. Calcul des quantités adsorbées

Les calculs des quantités et pourcentages adsorbés sont effectués comme suit :

* Calcul des quantités adsorbées.

$$q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R$$

* Pourcentage d'élimination.

$$P (\%) = 100 * (C_0 - C_{eq}) / C_0$$

Avec :

q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en mg/L.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

:

Introduction générale

La plupart des métaux lourds sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Les résidus de métaux dans l'environnement posent un réel problème, non seulement pour l'homme mais également pour l'écosystème aquatique. La présence de sources polluantes force les agences internationales de l'environnement à émettre des réglementations par rapport aux métaux et à leurs rejets dans la nature, principalement pour les industries.

Plusieurs méthodes sont appliquées pour l'extraction des métaux lourds, telles que :Précipitation chimique, l'échange d'ions, complexation,l'adsorption sur charbon actif etl'électrolyse.

Par rapport à la nature spécifique des effluents industriels (pH bas, grande variété de cations et d'anions, présence d'émulsions d'huile, des particules).l'extraction des ions métalliques est difficile et très coûteuse.

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. La valorisation des produits et sous-produits industriel et naturelles connaît actuellement un essor remarquable.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail, nous nous sommes intéressé à la préparation d'un biosorbant à partir d'un précurseur qui est un déchet végétale (*Anethumgraveolens*). L'influence des paramètres tels que (pH, vitesse d'agitation, concentration du matériau etconcentration initiale de la solution) ont été examinées.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Chapitre 1 :comportement et devenir des métaux lourds dans l'environnement.

Chapitre 2 :phénomène d'adsorption et principales théories qui le régissent.

Chapitre 3 : présentation de préparation du biosorbant (l'Anethumgraveolens). La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude de la biosorption duplomb

Chapitre 4 : consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de la biomasse aux tests de la biosorption.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale des principaux résultats de cette étude

Références bibliographiques

- [1] Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Colloid Interface Sci. 297 (2006) 489–504.
- [2] Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.
- [3] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986.
- [4] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067–2073.
- [5] Adriano D.C. Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York. (1986).
- [6] Fergusson J. E. Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. New Zetland journal of science.vol 23, p2830, (1980).
- [7] Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion. Rapport 42. (1998).
- [8] M. DINETTO, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier SAM-les métaux lourds "Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- [9] M. CRINE, "Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ". Laboratoire de Génie chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003
- [10] Ui, J, Kitamura, S. Mercury in the Adriatic. Mar Pollut Bull ; Vol 2, P. 8-56. (1971)
- [11] M.Dore.Chimie des oxydes de traitement des eaux .Ed Lavoisier (1989), paris
- [12]R.Han,J.Zhang 1, W.Zou,H.Xiao, J. Shi, L.Hongmin. biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials, B133,p. 262-268 (2006)
- [13] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [14] J.C.Boueglin. « traitement des distinations finales des boues résiduairees ».Technique de l'ingénieur, N°J3944(2001).
- [15] « Directive qualité pour l'eau de boisson ».OMS. (Organisation Mondiale de la Santé), vol 2. 2^{ème} édition .Geneve (2000).
- [16] J.Rodier. « Analyse des eaux ».Ed.Massou, 7^{ème} édition (1984).
- [17]David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009

- [18] Krupka. K.M.,. Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Enviromental protection Agency. (1999).
- [19] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorg Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « *Covalent radii revisited* », *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 – 2838
- [20] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. 1995
- [21] Pichard .A. Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N°code 257-Version2. Doc, p. 1-83. (2002).
- [22] Jacques VARET, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement, les risques cachés. 29 septembre 1999.
- [23] Y.J.M. Montgomery, (1985), “Consulting engineers, ins: Water traitement principales and designs”, Ed. J. Wiley & Sons, New York..
- [24] W.J.Jr. Weber, P. M.Mc. Ginley, and L. E. Katz, (1991), “Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport”. *Water Res.* 25,5, p. 499–528.
- [25] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, (1980), “ Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants”, *Ann. Agron*, 31, p. 385-427.
- [26] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo and C. Moreno-Castilla, (2000), “Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions”. *Langmuir* 14, p. 1880–1886.
- [27] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, (1980), “Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase”. Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1 Vol. 1, Ann Arbor, Michigan.
- [28] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, (1974), “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical.” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 47, p.755-765
- [29] T. Suziki, K. Ishigaki, (1985), *Chem. Eng. Commun.* vol 34, p 143-149.
- [30] P.C. Hiemenz, (1986), “principals of colloid and surface chemistry”, Ed, Marcel Dekker, New York, 353-419.
- [31] FRITZ W. et SCHUNDLER EU, Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II: Adsorption kenetics in batch reactors *Chem. Eng Sci.*, 1981, p.721-736.

- [32] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-Gonza'lez , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) p.488–492.
- [33] Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) p.77–85.
- [34] R. CALVET, (2003), “Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces”, Edition France Agricole.
- [35] S.J. ALLEN, G. MCKAY, K. Y. H. KHANDER, (1989), “Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite”, *J. Chemical Technology and Biotechnol*, Vol. 45, p. 291-302.
- [36] BARKA N. ‘L’élimentation des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté’, 2008, p84.
- [37] K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater* (2006).