



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



UNIVERSITE DE BLIDA 1
Département de Génie des Procédés

MÉMOIRE DE MASTER

Option : Eau, Environnement et Développement Durable

Thème

**TRAITEMENT DES EAUX CHARGEES EN CUIVRE
PAR UN BIOSORBANT VEGETALE « ANETHUM
GRAVELETS »**

Présenté par :

▪ *M^{lle} Tacherifte aicha*

Encadré par :

▪ *Encadreur : Dr .HAMITOUCHE dh'ya-eddine*

▪ *Co-encadreur : Dr 'ALLEL nora*

Année universitaire

2013-2014

DEDICACES

Tout Le Mérite Je Le Dois A Ma Très Chère Mère Qui Eté A Coté Durant Mon Existence, Qui M'a Epaulé Durant Mes Etudes Et Veillé A Ce Que Je Reçois La Meilleur Education Que Ce Soit.

Pour L'âme de Mon Cher Père, Je l'avais Espéré y Assister, Mais à Dieux Ne plaise ce Qu'il Veut Faire.

A Mes Chères Frères : MOHAMED et AHMED Mes Sœur : DALILA, YASMINA

Ainsi Mon Cher Neveu : « ALI HOUSSINE »

A TOUTES LA FAMILLE TACHERIFTE AINSI LA FAMILLE MANSOURINE

A Mes Toutes Chères Amis Ainsi Mes Intimes : MARWA et ZINEB

A Toutes Les Personnes Qui M'aiment Qui Mon Aider Dans Mes Etudes.

« MERCI DIEU DE M'AVOIR AIDER »

REMERCIEMENTS

Je Remercie DIEU Le Tout Puissant Pour m'avoir Donné Le Courage Et La Volonté D'achever Ce Travail.

Le travaille présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire du centre de recherche et d'analyse physico-chimique (CRAPC) du Bousmail. Je m'dresse Mes Remerciements A Mr. HAMITOUCHE et M^{elle} Allel Pour m'avoir Fourni Une Aide Précieuse Tant Par L'intérêt Qu'ils ont Apportés A Mon Travail Que Pour Ses Grandes Disponibilités Durant La Période De Mon Projet Et Ses Nombreux Conseils Utiles Au Bon Déroulement Du Travail.

Je Tiens A Témoigner Mon Gratitude A Toute Personne Ayant Contribué De Près Ou De Loin A Ce Travail Et Pour Leurs Soutient, Ainsi A Tous Mes Amis.

En Fin, Je Remercie Les Membres Du Jury Qui Mon Fais L'honneur De Siéger, Espérant Qu'ils Trouvent L'express Profonds Respects Et Croire A Mon Sincère Gratitude.

Résumé

Les effluents liquides industriels, contenant des métaux lourds qui causent un sérieux problème pour l'environnement. Diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle tels que l'Anethum Graveolens a l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques dans le traitement des eaux résiduaires. Le présent travail consiste à étudier l'influence de divers paramètres étudiés tels que : la concentration d'adsorbant, la concentration initiale en métal, la vitesse d'agitation et le pH. Les expériences ont été effectuées en mode batch

La cinétique de fixation du métal sur l'Anethum Graveolens suit une cinétique de pseudo second ordre. Le modèle de Freundlich simule mieux l'isotherme d'adsorption de métal.

Mots clés : biosorption, métaux lourds, cuivre, pollution.

Abstract

Industrial liquid effluents containing heavy metals causing a serious problem for the environment. Various studies have shown that a variety of natural biological materials such as Anethum graveolens has the ability to fix large quantities of metal cations in the treatment of wastewater. The present work is to study the influence of various parameters studied, such as the concentration of adsorbent, the initial concentration of metal, stirring speed and pH. The experiments were performed in batch mode.

The metal binding kinetics on Anethum graveolens follows a pseudo second order kinetics. The model simulates better Freundlich isotherm metal adsorption.

Keywords: biosorption, heavy metals, copper ,pollution.

ملخص

النفائيات السائلة الصناعية التي تحتوي على المعادن الثقيلة التي تسبب مشكلة بيئية خطيرة. وقد أظهرت العديد من الدراسات أن مجموعة متنوعة من المواد البيولوجية الطبيعية مثل البسباس البري لديه القدرة على إصلاح كميات كبيرة من الكاتيونات المعدنية في معالجة مياه الصرف الصحي . العمل الحالي هو دراسة تأثير مختلف المعايير التي تمت دراستها، مثل : تركيز المادة، تركيز المعدن، درجة الحموضة، سرعة الخلط، جريت التجارب في نظام الباتش .

رد فعل امتصاص المعدن يتبع القانون الحركية بوضوح من النظام 2.

نموذج فرندلش هو افضل الايزوترم لامتصاص المعدن من النماذج الاخرى التي شملتها الدراسة.

كلمات البحث : الامتصاص ، المعادن الثقيلة ، التلوث ، النحاس.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les métaux lourds.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Importances physique des métaux lourds.....	4
I.2.. Toxicité des métaux lourds.....	4
I.2.1. Généralités	4
I.3. Traitements des métaux	7
I.3.1. Méthodes biologiques	7
I.3.1.1. Traitement aérobie	7
I.3.1.2.Traitement anaérobie	7
I.3.2.Adsorption physique	8
I.3.3. Adsorption chimique.....	8
I.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	9
I.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	10
I.5.1. Nature de l'absorbant	10
a- Solubilité	10
b- Polarité	11
I.5.2 Ph du milieu	11
I.5.3 Température	11
I.5.4 Concentration initial en polluant	12
I.6. Nature de l'adsorbant	12
a- Surface spécifique	12
Porosité	12
I.6.1. Isothermes d'adsorption	12

I.6.2. Classification des isothermes d'adsorption	13
I.7. Modélisations des isothermes d'adsorption.....	14
I.7.1. Isotherme de Langmuir	15
I.7.2. Isotherme de Freundlich	15
I.7.3. Isotherme de Temkin	16
I.8. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	16
I.9. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	17
I.10. Isotherme d'Elovich	17

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

Introduction	19
II.1. Matériaux biosorbants	19
II.1.1. Description	19
II.1.2. Domaine d'utilisation	20
II.1.3. Préparation de la biosorbant	20
II.2. Les métaux lourds.....	20
II.2.1. Définition	20
II.2.2. Propriétés physiques	20
II.3. Dispositif expérimental	22
II.3.1. Préparation l'étalonnage de solution	22
II.3.2.. Technique d'analyse	22
II.3.2.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	22
II.4. Méthodes	24
II.4.1. Etude en système Batch	24
II.4.2. Influence de la vitesse d'agitation	24
II.4.3. Influence du pH	24
II.4.4. Influence de la concentration initiale de métal	24

CHAPITRE III: RESULTAT ET DISCUSSION

III.1. Etude paramétrique de l'élimination de cuivre	25
III.1.1. Influence de la vitesse d'agitation	25
III.1.2. Influence du pH l'adsorption de métal	26
III.1.3. Influence de la concentration initiale de métal	26
III.1.4. Influence de la masse initiale du biosorbant	27
III.2. Etude de l'équilibre d'adsorption	28
III.2.1. Isotherme d'adsorption de cuivre	28
III.2.2. Application des modèles d'adsorption	29
III.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	31
III.3.1. Modèle de lagergren de premier ordre	31
III.3.2. Modèles de lagergren de second ordre	32
III.4. Modèle cinétique d'Elovich	33

CONCLISION

.....	37
-------	----

REFFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX CHAPITRE I

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments	3
Tableau I.2 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants	5
Tableau I.3 : Différences entre la physisorption et la chimisorption	9

TABLEAUX CHAPITRE III

Tableau III.1 : Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et Temkin.....	31
Tableau III.2 . Paramètres cinétiques des méthodes de Laguerre et d'Elovich pour différentes concentrations de métal	35

LISTE DES FIGURES

Figures du Chapitre I:

Figure .I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	10
Figure .I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	13

Figures du Chapitre II:

Figure .II.1 : la plante Anethum Graveolens	19
Figure .II.2 : Le cuivre	21
Figure .II.3 : courbe d'étalonnage de métal	23

Figures du Chapitre III:

Figure III.1 : Evolution du rendement d'élimination de cuivre par L'Anethum Graveolens en fonction de la vitesse d'agitation.....	25
Figure III.2 : Influence de pH sur la biosorption	26
Figure III.3 : Influence de la concentration initiale sur la biosorption	27
Figure III.4 : Évolution du rendement d'élimination de cuivre par l'Anethum en fonction de la masse	27
Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de cuivre sur le biosorbant.....	28
Figure III.6 : Adsorption de cuivre par biosorbant selon le modèle de Langmuir	29
Figure III.7 : Adsorption de cuivre par la biosorbant selon le modèle de Freundlich	30
Figure III.8 : L'isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin	30
Figure III.9 : Courbe illustrant le modèle cinétique de premier ordre de la biosorption pour différentes concentrations du métal	32
Figure III.10 : Courbe illustrant le modèle cinétique du second ordre de la biosorption pour différentes concentrations du métal	33
Figure III.11 : Courbe illustrant le modèle d'Elovich de la biosorption pour différentes concentrations du métal	34

INTRODUCTION

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'environnement qui pose un réel problème. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique en particulier la vie des poissons [1].

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel[1].

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, coagulations ou les procédés d'oxydation. Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés le plus utilisé dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable [1].

L'adsorption est un procédé de transfère de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composé organique ou inorganique et une phase solide : l'adsorbant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau [1].

A cet effet, dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier la valorisation d'un déchet d'origine végétale dans le domaine de l'épuration des effluents liquides métalliques (cuivre) en système batch.

Ce mémoire est structuré en trois Chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des métaux lourds, des différents procédés de dépollution, de biosorption et de biosorbant.

Le deuxième chapitre décrits les modes opératoires de :

-La biosorption de métal par le biosorbant en système fermé (BATCH).

-La présentation de méthode de caractérisation telle que la spectrométrie d'absorption atomique.

-Le troisième chapitre représente les résultats de la caractérisation physico-chimique de biosorbant et l'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption de métal par le biosorbant.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale des principaux résultats de cette étude et des perspectives futures.

I. Les métaux lourds

I.1. Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie...[2]. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm³ et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11) [3]

Les métaux lourds montrés dans le tableau 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [4]

Tableau I.1: Classification périodique des éléments [4]

Bloc S		Métaux lourds de densité > 5										Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Nieboer et Richardson [5] ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments illustrées dans le tableau I.1.

- Classe A : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.
- Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre. C
- Classe C (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

I.2. Importances physiologiques des métaux lourds

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse [6]. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Ce pendant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocif pour les organismes vivants. D'autre éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc. ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques [7].

I.3. Toxicité des métaux lourds

I.3.1. Généralités

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [8].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn VII et de l'As III qui sont plus

toxiques que le Mn II et l'As V [9]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands [9]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [10].

I. 3.2. Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 3 donne les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants

Tableau 1.2 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants

Métal	Emploi et sources de pollution	Effets sur les plantes	Effets sur l'homme et les animaux	Effets de leur absence	Réf
Cd	Traitement de surface. Traitement des minerais (Zn, Pb). Fabrication des pigments, batteries, etc. Incinération des déchets, combustion des énergies fossiles.	Réduction de la photosynthèse et des activités enzymatiques, Chlorose, Nécrose.	Cancérogène, troubles rénaux, dysfonctionnement du poumon, maladie d'Itai Itai (fragilisation des os et problème rénaux), déficience en Protéines.	Non nécessaire pour les êtres vivants	[14]

Cr	<p>Traitement de surface.</p> <p>Préservation du bois, pigments, tannerie.</p> <p>Production des alliages ou de ferro-chromium</p>	<p>Inhibition de la croissance des plantes.</p>	<p>Adsorption par la peau provoque diarrhée saignement de l'estomac, trouble de poumon, du foie, crampe.</p>	<p>Certaines formes de diabète et de maladie cardiovasculaire.</p>	[15]
Cu	<p>Fabrication des fils et câbles électroniques, alliages. Pigments préservation du bois.</p> <p>Métallurgie de cuivre</p>	<p>Toxique pour les bactéries et pour les champignons, parfois affecte-la croissance des plantes</p>	<p>Toxique (>0.1 ppm) pour les poissons effets aigus comme nausées.</p> <p>Vomissement</p>	<p>Perturbation du métabolisme, de la synthèse des protéines, arrêt de la formation du cartilage non pigmentation</p>	[16]
Pb	<p>Batterie, pigments, plomberie, alliage, verre, céramique, émission dans l'air par combustion des additifs de l'essence</p>	<p>Inhibition totale de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol</p>	<p>Effets sur le système nerveux et cardiovasculaire, fatigue, risque pour les enfants, Cancérigène.</p>	<p>Elément non. essentiel</p>	[17]

I.4. TRAITEMENTS DES METAUX

Généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement sont :

I.4.1. Méthodes biologiques

I.4.1.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres micro-organismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [11]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [12,13]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

I.4.1.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [14,15]. Venceslau et al. [16] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10 - 20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres

techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques

I.4.2. Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals [13] et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [17] il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [18].

I.4.3. Adsorption chimique:

L'adsorption chimique implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [19].

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. [18] et la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [17].

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [19]. La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est résumée dans le tableau I.1) suivant [20]:

Tableau I.3 : Différences entre la physisorption et la chimisorption

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
▪ Adsorbant	Tout solide.	Quelques solides.
▪ Adsorbat	Tout gaz au-dessous de la basse température.	Quelques gaz réactifs chimiquement.
▪ Rang de température	Basse température.	Généralement haute température.
▪ Chaleur d'adsorption	Basse ($\Delta H_{\text{condensation}}$)	Haute, de l'ordre de la chaleur de la réaction.
▪ Vitesse, énergie d'activation	Très rapide, énergie basse	Haute énergie
▪ Recouvrement	Multicouches possibles	Monocouche
▪ Réversibilité	Hautement réversible	Souvent réversible
▪ Importance	Pour déterminer de l'aire de surface et la taille des pores	Pour détermination de l'aire des centres actifs et éclaircissement de la cinétique des surfaces de réaction

I.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

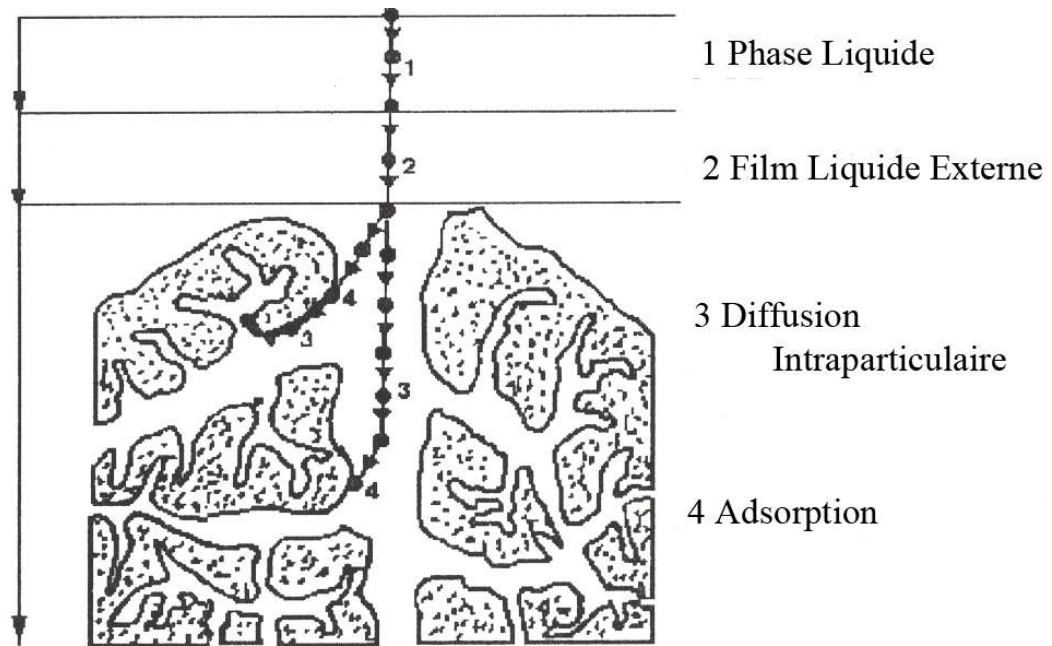


Figure I.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [17].

Avant son adsorption, le soluté va passer par les étapes suivantes :

- 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.

I.6 .Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.6.1. Nature de l'adsorbat

a-Solubilité :

D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [18] Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de

mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobic [21].

b-Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, ...etc.)[22].

I.6.2. pH du milieu

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle) [23].

Il a été rapportée dans de nombreuses études [24,25] que selon la nature du système adsorbant-adsorbat et les conditions expérimentales adoptées, la variation du pH du milieu favorise la rétention lorsque les adsorbats et l'adsorbant sont de charges opposées (attraction électrostatiques) et montre un effet inverse lorsqu'ils sont de même signe de charge (répulsions électrostatiques).

I.6.3. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C [26].

Dans l'adsorption physique ou le phénomène est exothermique les résultats sont meilleurs à froid et Les ΔH (enthalpies) sont de l'ordre de (99 kcal/mole).

La chimisorption par contre est endothermique. On cite cependant une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence d'autres agents.

A basse température les colorants sont agglomérés en dimères et polymères, empilements de molécules où alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à température plus élevée, du fait de l'agitation thermique. Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores [23].

I.6.4. Concentration initiale en polluant

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [27].

I.7. Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant. Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité [28].

a-Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption [29]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minimale de la surface totale disponible à l'adsorption [30].

b-Porosité :

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [30].

I.7.1. Isothermes d'adsorption

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbat dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre [31].

I.7.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

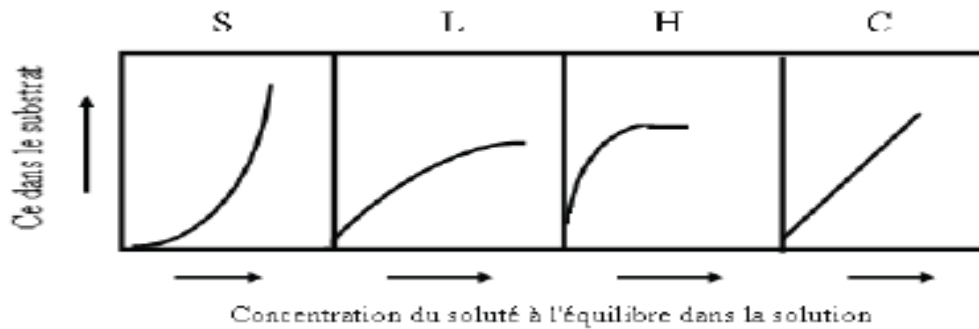


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [17].

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [17].

a) 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. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [17].

b) 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 [17].

a) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et, 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 [17].

b) 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 [17].

I.8. Modélisations des isothermes d'adsorptions

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 pour décrire les équations d'adsorptions [32].

I.8.1. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé, ce dernier est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \left[\frac{K.C_e}{1+K.C_e} \right] \quad \text{Eq I.1}$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K.C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q = Q_m.K.C_r \quad \text{Eq I.2}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K.C_r$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m . [33] Avec :

Q_m : capacité maximum d'adsorption (mg.g^{-1})

k : constante d'équilibre [L.mg^{-1}].

I.8.2. 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. Toutefois 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. Elle se présente sous la forme [34]:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad \text{Eq I.3}$$

Où

K : capacité d'adsorption.

1/n : intensité d'adsorption

K, 1/n représentent les constantes de Freundlich.

I.8.3. 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 [35] :

$$q_e = (RT/bt) \ln (Kt \cdot C_e) \quad \text{Eq I.4}$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B1 \ln Kt + B1 \ln C_e \quad \text{Eq I.5}$$

Avec $B1 = RT/bt$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et Kt (Lg1), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

I.8. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren (1898) basé sur la quantité adsorbée. C'est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante [36].

$$(dq_t/dt) = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq I.6}$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}). q_e , q_t : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg.g^{-1})

A partir des conditions aux limites de $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_e$ à $t=t$, l'intégration de l'équation II.10 mène à

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Eq I.7}$$

II.9. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante [37].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq I.8}$$

Où

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Après intégration, on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq I.9}$$

Le produit $k_2 q_e^2$ représente la vitesse initiale d'adsorption h .

La constante de vitesse K_2 peut être déterminée graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction du temps.

I.10. Isotherme d'Elovich

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$q_e/q_m = K \cdot C_e \cdot \exp(-q_e/q_m) \quad \text{Eq I.10}$$

La linéarisation de l'équation (I.30) donne :

$$\ln(q_e/C_e) = \ln(K \cdot q_m) - q_e/q_m \quad \text{Eq I.11}$$

Où q_m (mg g⁻¹) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, K (Lmg⁻¹) est la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat [38].

Introduction

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biosorption des métaux lourds cuivre sur un déchet d'origine végétal l'**Anethum Graveolens**, qui est un biosorbant naturel, abondant dans le nord Algérien. La biomasse utilisée dans nos expériences est un déchet du procédé hydro distillation, après avoir extrait l'huile essentielle, (sans traitement préalable).

II.1. Matériau biosorbant

L'**Anethum Graveolens** est une plante de la famille des Ombellifères. Elle est endémique à la région méditerranéenne. Elle est cultivée comme plante condimentaire pour ses feuilles et ses graines très aromatiques, et se rapproche du fenouil par son odeur et ses propriétés, d'où ses noms de fenouil bâtard ou faux anis. Le nectar de ses fleurs est très apprécié des abeilles.

II.1.1. Description

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, filiformes, 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 graines 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 II.1 : Anethum Graveolens.

II.1.2. Domaine d'utilisation

C'est une Plante condimentaire et aromatique : feuilles fraîches et graines pour soupes, poissons, salades ; graines pour liqueurs, confitures, confiseries au vinaigre. Aussi, c'est une plante médicinale digestive, carminative, suppression du hoquet.

Dans la médecine, l'Aneth a des propriétés stomacique, digestive, apéritive, carminative, antispasmodique, diurétique, anti-inflammatoire, galactagogue, calmante et préparant au sommeil.

II.1.3. Préparation de la biosorbant

Après extraction de l'huile essentielle, le déchet d'*Anethum Graveolens* a été collecté dans la région de Kolea, 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 inférieure à 350 µm.

II.2. Les métaux lourds

Pour évaluer l'efficacité de notre biosorbant dans le traitement des eaux usées industrielles, un métal a été choisi comme molécule modèle, Il s'agit du cuivre (Cu).

II.2.1. Définition

Le cuivre est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29.

C'est un élément de transition. Il est extrait surtout de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate), dont le plus employé est la pyrite cuivreuse S_2FeCu [39].



Figure II.2. Le cuivre

II.2.2. Propriétés physiques

Le cuivre pur est très malléable et ductile. C'est un excellent conducteur d'électricité. Le cuivre présente également une importante conductibilité calorifique. Il n'est attaqué que par les acides oxydants, tels que l'acide sulfurique à chaud et l'acide nitrique et présente donc une résistance convenable à la corrosion. La masse atomique du cuivre est égale à 63,546 ; il commence à fondre vers 1080 °C, sa densité est de 8,9.

Utilisation

Le cuivre est surtout utilisé pour sa conductivité électrique qui est la plus importante de tous les métaux industriels. Aussi, il est employé pour fabriquer des dispositifs électriques, tels que les câbles, les fils ou les appareillages électriques. Le cuivre étant en outre très ductile, on peut l'étirer en fils de diamètres variés. Du fait de sa grande conductibilité thermique, le cuivre sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur. On l'utilise également dans les toitures, les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il a aussi été employé pendant longtemps pour recouvrir le dessous des navires en bois afin d'éviter leur encrassement.

Activité biologique

Chez les êtres vivants, le cuivre est répandu. Il joue un rôle catalytique important : 100 ml de sang humain contiennent 100 à 120 micro grammes de cuivre. Le corps entier d'un adulte renferme 100 à 150 mg de cuivre [21].

II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Cette partie décrit l'étude de la biosorption de métal sur l'**Anethum Graveolens**. La solution a préparé dans de l'eau distillée en dissolvant la quantité requise de métal.

II.3.1. Préparation l'étalonnage de solution

La solution de cuivre utilisé est préparée en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. La méthode d'analyse utilisée est la Spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A. A).

II.3.2. TECHNIQUE D'ANALYSE

II.3.2.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental.

Principe

Le principe de l'absorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergie quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui même dans les conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état existé se fait par un rapport d'énergie électromagnétique. Chaque atome ne peut absorber qu'un photon de fréquence caractéristique de l'atome (lui permettant de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur). L'absorption atomique consiste en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur [40.41].

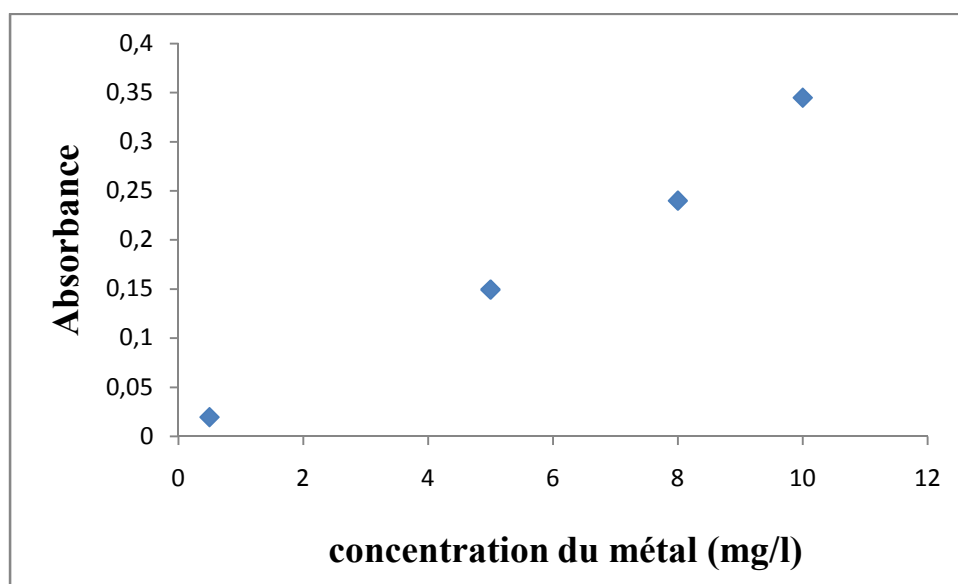


Figure II.3. : Courbe d'étalonnage de métal

II.3.2.2. Calcul des quantités adsorbées

La quantité (Q_e) de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_o - C_{eq}) \cdot V/m \quad \text{Eq II.1}$$

$$P (\%) = 100 \cdot (C_o - C_{eq}) / C_o \quad \text{Eq II.2}$$

Avec:

Q_e : quantité absorbée par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_o : concentration initiale du métal (mg/L).

C_{eq} : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L) ; **m :** masse de l'adsorbant (g).

II.4. METHODES

II.4.1. Etude en système Batch

Pour cette étude nous avons étudié l'influence de plusieurs variables opératoires : (pH, vitesse d'agitation, concentration initiale du soluté et masse de l'adsorbant).

➤ Procédé expérimental

Les expériences expérimentaux ont été effectuées à l'aide d'un agitateur orbital (IKA 130 s), pour le métal de cuivre, nous avons traité des volumes de solution identiques (100 mL) et de concentrations en métal égales à 1 g/ L.

Le mélange est agité pendant un temps donné (t) à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min. Les essais de concentration initiale de métal sont effectués à intervalles de temps bien définie (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 120, 180, 240, 300, 360) (chaque erlens meyer correspond a un temps t), à l'aide d'une pipette, puis centrifugés. La concentration résiduelle du métal a été mesurée par la spectrophotométrie adsorption atomique (SAA), après filtration sur un filtre seringue de 0,45 µm.

II.4.2. Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch à des intervalles de temps variés; nous mélangeons 0,05 g de biosorbant avec des solutions de métal (50 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 100 à 400 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentrations égales à 1 g/L
- pH de la solution
- Température ambiante.

II.4.3. Influence du pH

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 M) et HCl (1 M), pour les différentes valeurs de pH étudiées (1, 2, 3, 4, 5,6).

II.4.4. Influence de la concentration initiale de métal

L'effet de la concentration initiale en métal a été étudié en agitant à une vitesse égale à 300tr/min, 100 ml de la solution de cuivre, au pH de la solution, mélangé avec 0,05 g de biomasse et à température ambiante.

Les concentrations choisies sont : 50, 100,200 et 300 mg/L.

III.1. Etude paramétrique de l'élimination de cuivre

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure élimination du cuivre. Pour cela plusieurs paramètres doivent être pris en considération tels que l'influence de la vitesse d'agitation et du pH, l'influence de la concentration initiale et l'influence de la masse initiale du biosorbant.

Optimisation des paramètres de biosorption

III.1.1.Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est très importante puisqu'elle nous permet de déterminer la vitesse optimale pour laquelle on aura, une bonne biosorption sur la plante L'Anethum Graveolens.

Il est évident, au regard figure III.1 que l'étude du résultat obtenu dans cette courbe montre que le taux de rendement augmente en fonction de la vitesse d'agitation, mais on retient une seule vitesse qui est (300 tr / min) dans laquelle on a un bon rendement.

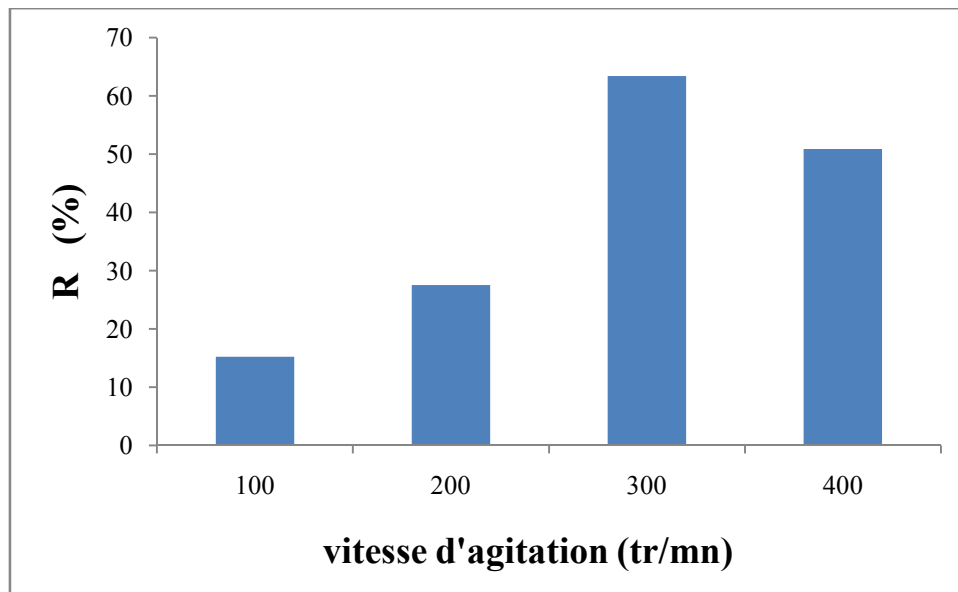


Figure III.1 : Evolution du rendement d'élimination de cuivre par L'Anethum Graveolens en fonction de la vitesse d'agitation

III.1.2. Influence du pH sur l'adsorption de métal

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption de métal puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant. La courbe de la figure III.2 montre que le taux de rétention du cuivre sur L'Anethum Gravelens est beaucoup plus important aux pH acide avec un taux de 63.41% à un pH de l'ordre 3.

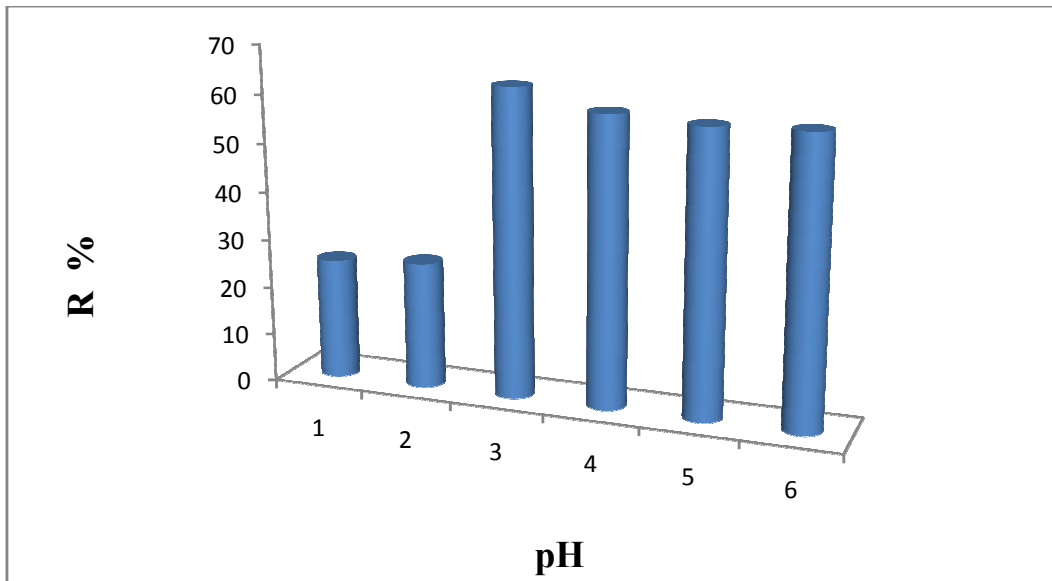


Figure III.2 : Influence de pH sur la biosorption

III.1.3. Influence de la concentration initiale de métal

La courbe de la Figure III.3, représente le pourcentage d'élimination du cuivre en fonction de temps montre clairement qu'il existe trois phases : rapide, ralenti et stationnaire.

L'augmentation de la quantité du biosorbant fait accroître l'efficacité d'élimination ce qui est lié directement à la surface active d'adsorption qui elle-même croît avec la quantité du biosorbant.

D'un autre côté, l'équilibre est atteint au bout de 5min pour l'ensemble de concentrations étudiées.

Figure.III.3: Influence de la concentration initiale sur la biosorption

III.1.4. Influence de la masse initiale du biosorbant

Le résultat représenté sur la figure III.4, montre que l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter le taux d'adsorption pour le métal. Ceci signifie que l'augmentation de la masse du support a entraîné un accroissement sensible de la vitesse d'adsorption. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

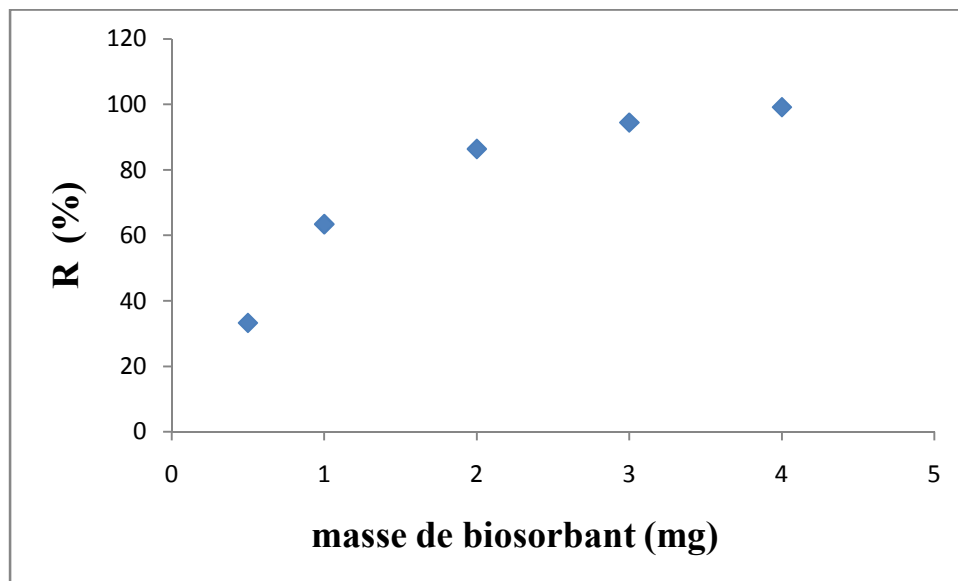


Figure III.4 Évolution du rendement d'élimination de cuivre par l'Anethum en fonction de la masse

III.5. Etude de l'équilibre d'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption pour la fixation de cuivre sur la plante l'Anethum Graveolens peut s'appuyer sur des modèles largement utilisés dans la littérature. Les constantes des isothermes peuvent être obtenues facilement par une linéarisation. Pour chaque expérience, nous avons cherché à modéliser les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles classiques à trois paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin). Les coefficients des différentes équations ont été déterminés en utilisant des régressions linéaires.

III.2.1. Isotherme d'adsorption de cuivre

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans cette étude de les déterminer. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales du biosorbant, Le graphique similaire est représenté par la figure ci-dessous.

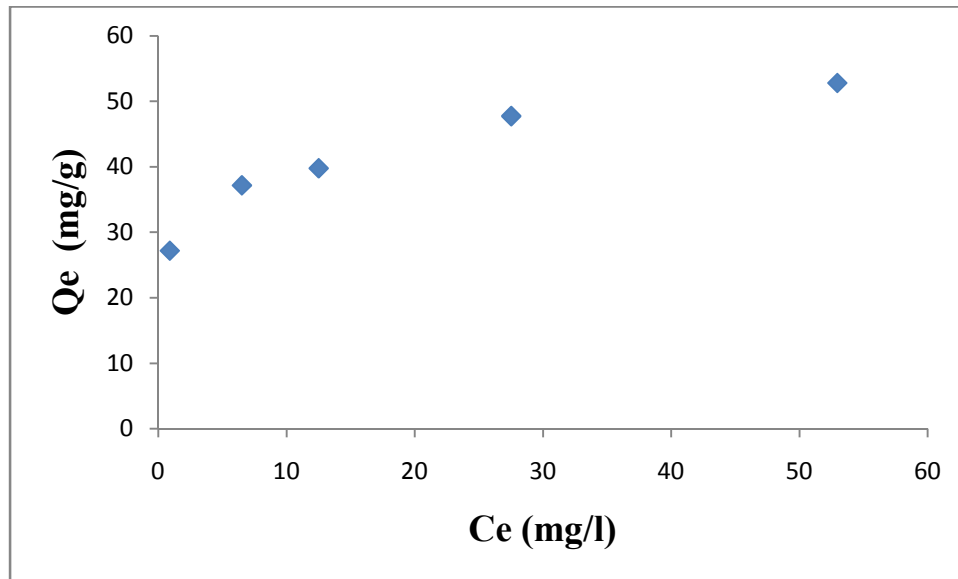


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de cuivre sur le biosorbant

La figure III.5 montre que c'est une isotherme de type (H). La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et 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 [9].

III.2.2. Application des modèles d'adsorption

Pour étudier l'équilibre isotherme d'adsorption du cuivre par l'*Anethum Graveolens*, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur des supports d'origine minérale ou végétale.

L'étude des isothermes par les linéarisations de Langmuir (figure III.6), Freundlich (figure III.7) et Temkin (figure III.8) et donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans le tableau III.1.

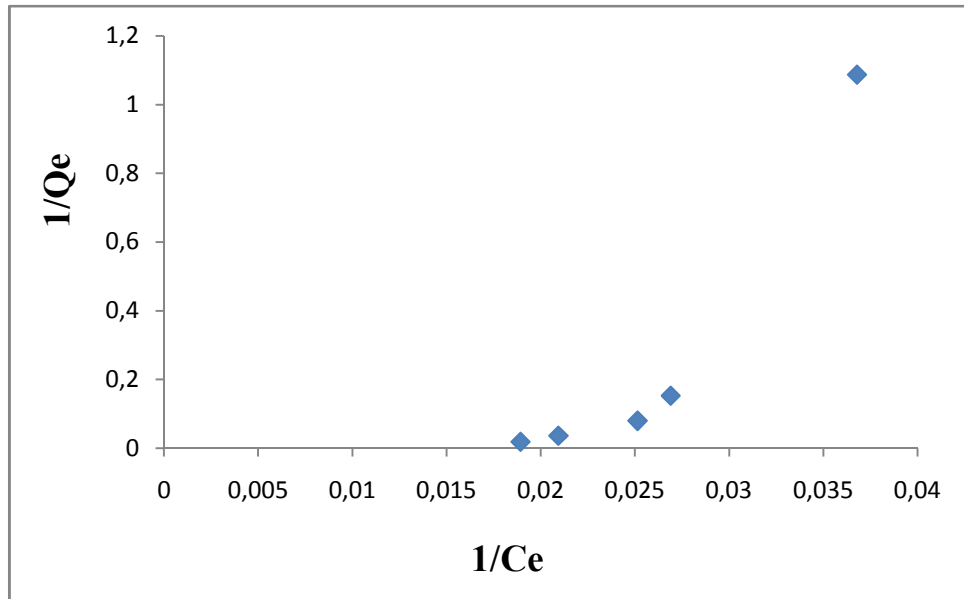


Figure III.6 : Adsorption de cuivre par biosorbant selon le modèle de Langmuir

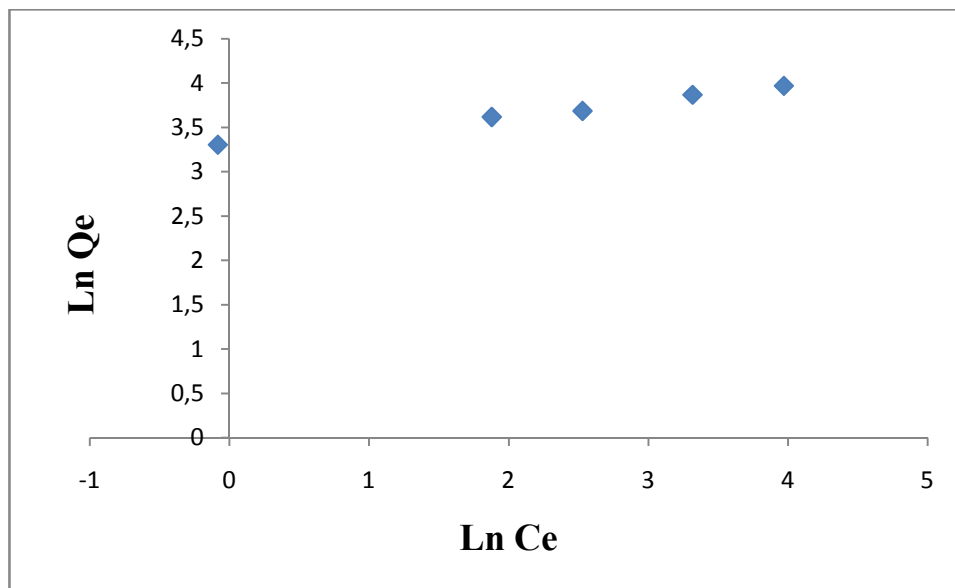


Figure III. 7: Adsorption de cuivre par la biosorbant selon le modèle de Freundlich

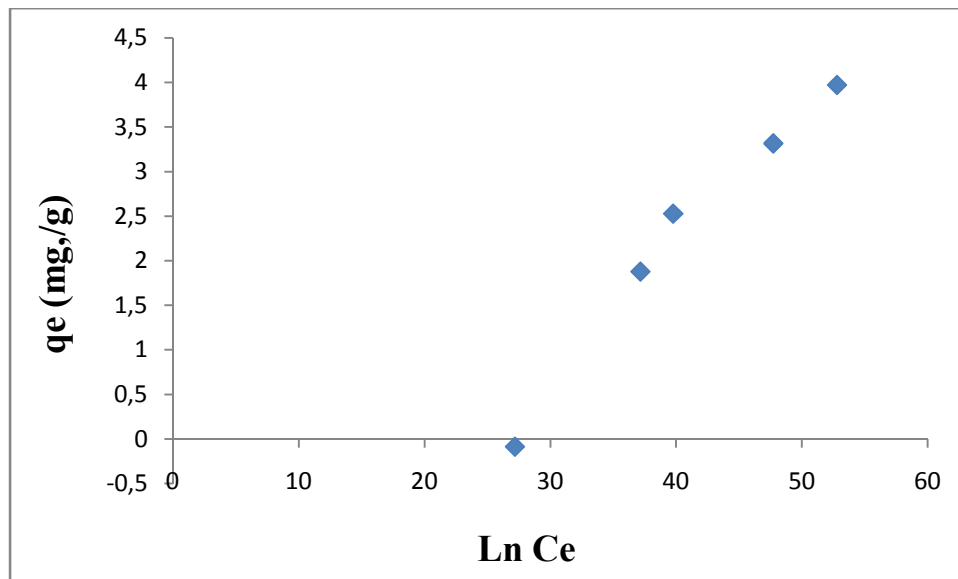


Figure III.8 : L'isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin

Les constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont consignées dans le tableau (III.1). Les valeurs élevées des coefficients de régression obtenues pour les trois modèles signifient qu'ils décrivent adéquatement l'adsorption de cuivre sur L'Anethum Graveolens à traitées, cependant le modèle de Freundlich est le plus représentatif. En effet la présence des groupements existant sur la surface de L'Anethum Graveolens produit une irrégularité de l'énergie de distribution sur la surface de l'adsorbant et confirme donc l'applicabilité de l'isotherme de Freundlich.

Par ailleurs, la détermination des constantes des modèles d'adsorption permet de connaître les propriétés de la surface de l'adsorption. Ainsi, l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat est représentée par la constante K_L de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption, celle-ci nous permet de calculer la constante adimensionnelle R_L donnée par l'équation (III.1).

$$R_L = 1/1+K_L * C_0 \quad \text{Eq III.1}$$

Cette constante, appelée paramètre d'équilibre indique le type d'isotherme. Elle est irréversible pour $R_L=0$, favorable si $0 < R_L < 1$, linéaire pour $R_L=1$ et défavorable si $R_L > 1$. Pour

La valeur de R_L calculée pour ce système (0,979) indique que l'adsorption de cuivre sur L'Anethum Graveolens est favorable.

Tableau III.1: Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et Temkin

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
K_L	q_m	R^2	K_F	$1/n_F$	R^2	B_T	K_T	R^2
0.021	0.767	0.868	27.281	0.253	0.993	296.456	23.523	0.970

III.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption de cuivre par le biosorbant. .

III.3.1. Modèle de Lagergren de premier ordre

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation de premier ordre (voir équations I.7).

La courbe de $\log(q_e - q)$ en fonction de temps t (figure III.5) est un droit indiquant que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, à partir de laquelle la constante K_1 , est estimée. Les constantes de premier ordre sont regroupées dans le (tableau III.2) pour la variation de concentration en métal.

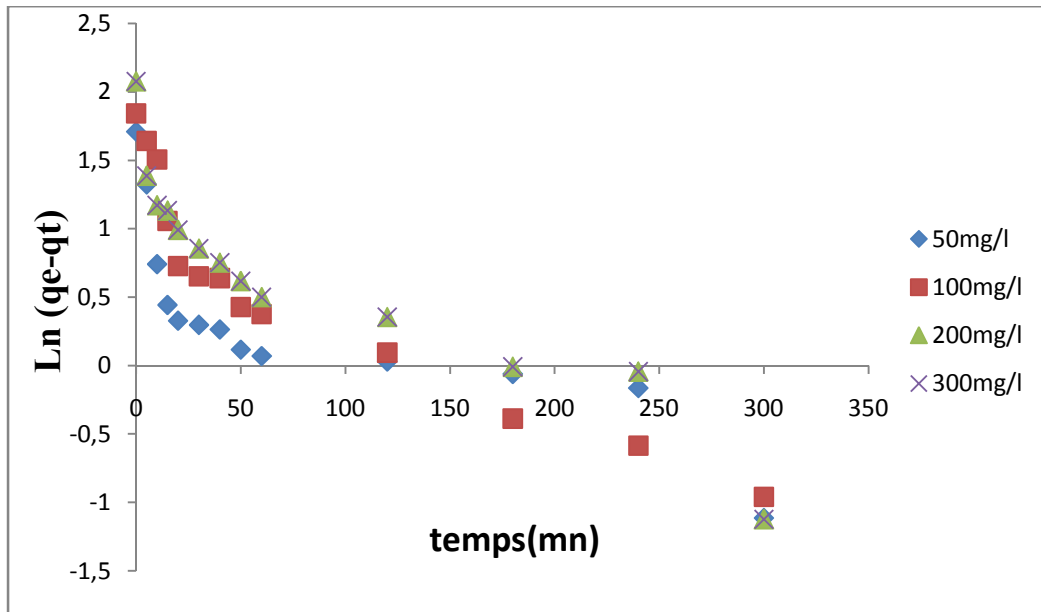


Figure III.9. Courbe illustrant le modèle cinétique de premier ordre de la biosorption pour différentes concentrations du métal

III.3.2. Modèle de Lagergren de second ordre

Le modèle du second ordre (équation I.9) a été utilisé pour décrire la cinétique des processus d'adsorption de t/q en fonction de t (figure III.10) doit donner une relation linéaire, qui permet de calculer q_e à partir de la pente et k_2 à l'ordonnée à l'origine. Les constantes de second ordre ont été regroupées dans le tableau (III.2). Ainsi l'avantage d'utiliser ce modèle réside au fait qu'il n'y a pas besoin de connaître la capacité d'équilibre à partir des expériences, puisqu'il peut être déterminé à partir du modèle.

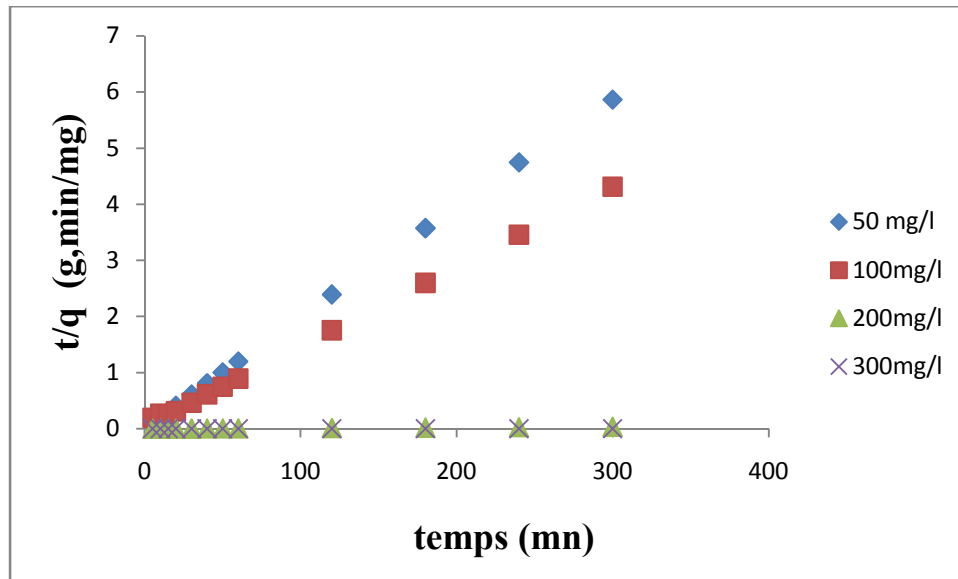


Figure III.10. Courbe illustrant le modèle cinétique du second ordre de la biosorption pour différentes concentrations du métal

III. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. L'équation d'Elovich (équation I.11) a été utilisée pour corréler notre donnée expérimentale en traçant les courbes $q_t = f(\ln t)$ comme montre la (figure III.11) les constantes α , β et R^2 sont regroupées dans le tableau III.2.

La quasi parfaite linéarité entre q_t $\ln(t)$ indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'absorption, puisque les valeurs de R^2 sont très loin de l'unité de R^2 .

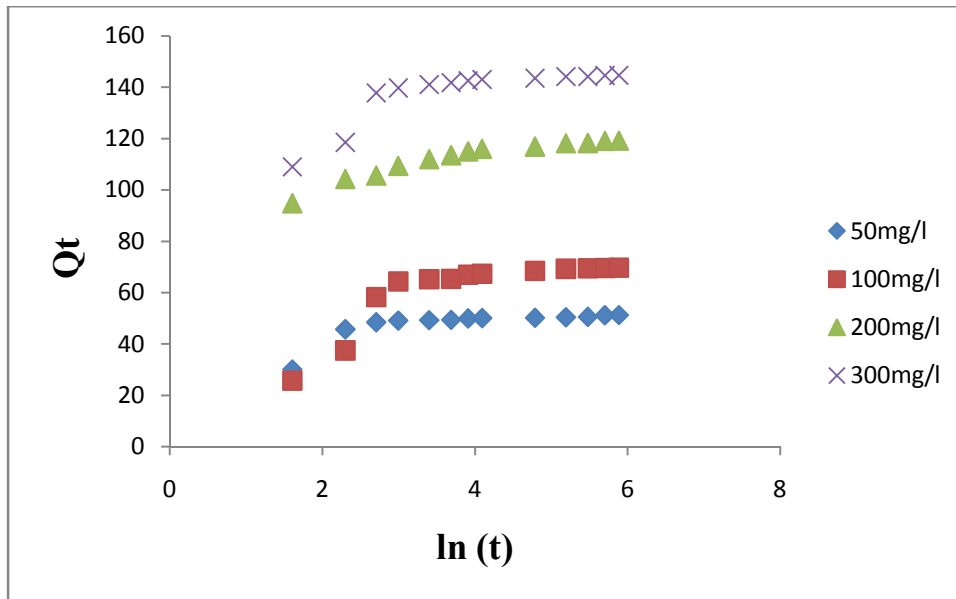


Figure III.11. Courbe illustrant le modèle d'Elovich de la biosorption pour différentes concentrations du métal

Tableau III.2. Paramètres cinétiques des méthodes de Lagergren et d'Elovich pour différentes concentrations du métal

Cuivre									
	Pseudo premier ordre			Elovich			Pseudo deuxième ordre		
C_a (mg/L)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	α	B	R^2	K^2 (min^{-1})	q_e (mg/g)
50	0.638	0.0056	2.161	0.480	630.75 5	0.027	0.999	1.215	5.12
100	0.838	0.008	1.210	0.635	88556. 38	0.0034	0.999	0.0031	71.42
200	0.836	0.0073	3.559	0.870	14061. 139	0.010	0.999	125 E-4	0.0001
300	0.836	0.0073	3.559	0.608	64408. 671	0.0088	0.996	0.594	125

Les tableaux **III.2** regroupent les paramètres de réaction pseudo premier, deuxième ordres et d'Elovich calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine (figure III. 9, III.10 et III.11).

D'après les résultats obtenus, nous montrons que la capacité adsorbée obtenue expérimentalement et les données obtenues théoriquement par les trois modèles sont très divergentes en utilisant le modèle du pseudo premier ordre.

La variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ($0,638 \leq R^2 \leq 0,836$).

Ainsi La quasi parfaite linéarité entre $q_t \mathbf{Ln}(t)$ indique que le modèle d'Elovich ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ($0,480 \leq R^2 \leq 0.870$).

Par contre, le coefficient de corrélation pour la réaction du pseudo deuxième ordre est de valeur de (0,999) pour tous les paramètres étudiés. Ce qui nous amène à conclure que l'ordre de la réaction est de pseudo deuxième ordre.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est la valorisation d'un déchet végétal à savoir l'Anethum Graveolens dans le traitement des eaux polluées par le cuivre.

L'étude de la biosorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du cuivre est meilleure aux pH acide (pH = 3), la vitesse d'agitation optimale égale à 300 tr/min. l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes.

Au cours de cette étude, nous avons constaté que :

- ❖ La capacité de biosorption sur l'Anethum Graveolens est plus de 63.41% pour le cuivre.
- ❖ Plus la masse de biosorbant croît, plus la capacité d'adsorption augmente.
- ❖ La hausse de la concentration en métal fait diminuer la capacité de biosorption.
- ❖ La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo-second ordre se système simple pour le métal.
- ❖ L'isotherme de Freundlich est favorable pour le métal.

Il est important de signaler que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressent du point de vue économique dans la dépollution des rejets industrielle.

En perspectives ; il serait intéressant de compléter cette étude par :

- L'étude de l'effet de la masse du biosorbant en système binaire.
- L'étude de la biosorption avec d'autres polluants (autres métaux, phénols, colorants ...etc.).
- Il serait intéressant d'étudier d'autres modèles de la cinétique de biosorption pour les deux cas (simple et mélange).

Liste des Abréviations

- a :** Constante de langmuir relative à l'énergie d'absorption (1/mg).
- A :** Absorbance.
- C :** La concentration du soluté.
- C₀ :** Concentration initiale du métal (mg/L).
- C_e :** La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).
- C_r :** Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).
- K :** Constante de Freundlich.
- 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 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
- L :** Epaisseur de la cellule optique.
- m :** masse de l'absorbant.
- 1/n :** l'intensité de l'absorption.
- q_e :** Quantité de soluté absorbé par unité de masse de l'absorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m :** Capacité maximale d'absorption (mg/g).
- q_t :** La capacité d'absorption à l'instant t.
- V :** Volume de la solution (L).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bensaha .B, la contamination des eaux usées sur un support naturel .thèse de magister de l'université Abdou Bekr Bekaid-Tlemcen, (2010).
- [2] Di Benedetto M, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- [3] Fourest E. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [4] Nieboer E. and Richardson D.H.S, The replacement of the non descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Environ. Pollut, 1 (1980) (serie B) 3-26.
- [5] Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [6] Mirghffari N., Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France (1998).
- [7] Crine M, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.
- [8] Geldmacher-von Mallinckrodt M, Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [9] Morgan J. J. and Stumm W, Chemical process in the environnement, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [10] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 (1983) 53-55.

- [11] R.K. Sani, U.C. Banerjee, (1999), "Decolorization of triphenylmethane dyes and textile dye-stuff effluent by kurthia", *Enzyme and microbial Tech.*, 24, 433-437.
- [12] U. Pagga, K. Taeger, (1994), "Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge". *Water Res.* 28,1051–1057.
- [13] H.R. Hitz, W. Huber, Reed, R.H., (1978), "The absorption of dyes on activated sludge". *J.Soc. Dyers Colorists* 94, 2, 71-76.
- [14] E. Weber, N.L. Wolfe, (1987), "Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anerobic sediment/water systems", *Environ. Toxicol. Techn.*, 6, 911-920.
- [15] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior, (1995), "Microbial decolourization of a reactive azo dye under anaerobic conditions". *Water SA.* 21, 61–69.
- [16] M.C. Venceslau, S. Tom, and J.J. Simon, (1994), "Characterization of textile wastewaters- a review", *Environmental technology.* 15, 917-929
- [17] N.BARAKA, élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de doctorat ,2008
- [18] ARRIS SIHEM épouse CHEBIRA ; Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ;thèse de doctorat, 2008
- [19] JULIEN REUNGOAT ; Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ; thèse de doctorat ; 2007
- [20] RADJI GHANIA ; « Modélisation mathématique de l'adsorption en phase liquide. Application à l'adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes » ; PFE ; université de Blida ; (2007).
- [21] I. LABIB, «étude de la cinétique de dégradation photocatalitque colorants synthétique » thèse de magister, école national polytechnique ,2006.
- [22] S.U. KHAN, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5(1980), Elsevier, New York.

- [23] Abdebaki, R; «Etude de l'adsorption des colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparé apartir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Contantine, (2010).
- [24] Baroug, A, Fastrez, J, Lemaine, J, Rouxhet, P, G; « Adsorption of succinylated lysozyme on hydroxyapatite. », J.colloid interface sci. 189(1), 37-42 (1997).
- [25] Lopez-Macipi, A., Gomez-morales, J., Rodriguez-Clemente, R,. « the role of pH in the adsorption of Citrate ions on Hydroxyapatite. », J. colloid interface Sci., 200(1), 114-120 (1998).
- [26] C. CARDOT, «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus» Ed. Ellipses, 1999.
- [28] LECLOIREC. C, LECLOIREC. P, ELMAGHARI. M, MORVAN. J, MARTIN.G, Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.
- [29] W. J. MASSCHELEIN, «processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [30] Grégorio Crini et Pierre-Marie badot ; traitement et epuration des eaux industielles polluées ; 2007
- [31] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN- JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA, «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [32] SABIHA HAMIDOUCHE ;« Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Application à l'adsorption du penthachlorophenol » ; mémoire de magister ; Université de Blida ; (2008).
- [33] OMAR BOURAS ; « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ; (2003).
- [34] Fadi AL MARDINI ; Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; thèse de doctorat ; 2008.

- [35]-F .Stoeckli, A. Slasli, A Guillot, Hugi-Cleary, *Microporous and Mesoporous Materials* 51,197, 2002.
- [36] Abdebaki, R; «Etude de l'adsorption des colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparé apartir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Contantine, (2010).
- [37] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN- JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA, «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [38] Low, M.J.D ,1960,Kinetics of chimisorption of Gases on Solides chem,Rev,60,267.
- [39] Iddir F, Contribution à l'étude de bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu (II) et Zn (II). Thèse de Magister ENP Alger, (1983).
- [40] Brady D, Letebele B, Duncan J R and rose PD, Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae *Water*,20 (1994) 213-218.
- [41] Otero M, Rozada F, Morán A, Calvo L.F, García A.I, Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination* 239 (2009) 46–57.