

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie Industriel



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. le : 30/06/2019

Domaine : Science et technologie  
Filière : Sciences et génie de l'environnement  
Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Réalisé par :

M. : LAHMARI Mostapha

M. : DJELLAL Tarek

Thème

## Élimination des ions du plomb par adsorption sur charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes

*Soutenu le 30/06/2019 devant la commission d'examen composée de :*

MAA.

DJEFFAL Khaled

Président

Dr.

TOUATI Amina

Directrice du Mémoire

Dr.

KIHAL Rafia

Examinatrice

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie Industriel



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. le : 30/06/2019

Domaine : Science et technologie  
Filière : Sciences et génie de l'environnement  
Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Réalisé par :

M. : LAHMARI Mostapha

M. : DJELLAL Tarek

Thème

# Élimination des ions du plomb par adsorption sur charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes

*Soutenu le 30/06/2019 devant la commission d'examen composée de :*

MAA.

DJEFFAL Khaled

Président

Dr.

TOUATI Amina

Directrice du Mémoire

Dr.

KIHAL Rafia

Examinatrice

## *Dédicaces*

---

---

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'ils trouvent ici  
témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mes frères, ma sœur, mes grands parents et Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments  
d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout  
au long de mon parcours.*

*A ma famille, mes proches et ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

*A mes collègues (Dhirar, Mostapha ,Dhia , Sami, Malek, Tadj, Khaled, Fouad, Karim ,Houda  
,Hind ,Alia , Hadjer , Ibtissem , Manel...à tout les promotions de GP à travers les années  
précédente ).*

*A tous ceux que j'aime.*

*Merci.*

*Tariq*

---

## *Dédicaces*

---

---

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère qui tiennent une place immense dans mon cœur.*

*Tout ce que j'ai accompli dans ma vie, c'est grâce à vous, à votre soutien,*

*Votre amour et vos sacrifices. Merci infiniment...*

*A mes sœur Nassima, Sihem et mes frères Tekiy\_eddine, Imad Eddine*

*A mes amis et mes collègues (Dhírar, Tarek, Dhía ,Samí, Malek, Tadj,*

*Khaled, Fouad, Karim ,Houda ,Hind ,Alia , Hadjer ..... à tous les*

*promotions de GP à travers les années précédente ).*

*Enfin je remercie toutes les enseignantes pour leur soutien tout au long de  
l'étude et mes encouragements.*

*Mostapha*

---

---

## ***Remerciements***

---

*En préambule à ce mémoire nous remerciant **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Je tiens à remercier, en tout premier lieu, Dr **TOUATI Amina**, Directeur de ce mémoire. , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*je tiens à remercier **le professeur M Benounis M** le directeur de laboratoire (L.C.I.P)*

*En guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon stage de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail. Notamment la doctorante **ROBAI Salma et SARA** que l'ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie également toute l'équipe pédagogique de la faculté de science de technologie et les intervenants professionnels responsables de ma formation, pour avoir assuré mon travail.*

*Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail :*

- MAA. Djeffal khaled*
- Dr. Kihal rafia*

*Tariq , Mostapha*

***Merci à tous***

---

# Sommaire

<i>Introduction Générale</i> .....	<i>xiii</i>
<i>Chapitre 01</i> .....	<i>1</i>
(ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF) .....	1
1.1. Introduction .....	1
1.2. Généralité sur l'adsorption .....	1
1.2.1. Définition d'adsorption.....	1
1.2.2. Types d'adsorption.....	2
1.2.3. Cinétique d'adsorption.....	8
1.2.4. Capacité d'adsorption.....	9
1.2.5. Isothermes d'adsorption.....	10
1.3. Généralité sur le charbon actif.....	14
1.3.1. Procèdes de fabrication du charbon actif.....	14
1.3.2. Structure interne du charbon actif.....	15
1.3.3. Propriétés du charbon actif.....	15
1.3.4. Différentes formes du charbon actif.....	17
1.3.5. Utilisation des charbons actifs .....	18
1.4. Conclusion .....	18
<i>Chapitre 02</i> .....	<i>19</i>
(POLLUTION DES METAUX LOURDS) .....	19
2.1. Introduction .....	19
2.2. Définition des métaux lourds .....	19
2.3. Rappels généraux sur les métaux lourds .....	19
2.4. Effets biochimiques des métaux lourds .....	20
2.5. Origine des métaux présents dans le sol.....	20
2.5.1. Origine naturelle.....	22
2.5.2. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds .....	24
2.5.3. La teneur en argile .....	24
2.5.4. Le pH.....	25
2.5.5. Le potentiel redox (Eh).....	25
2.5.6. L'activité biologique .....	25
2.6. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.....	26

---

2.7. Nature, toxicité et caractéristiques générales du Plomb (Pb).....	29
2.7.1. Définition et propriétés chimiques du plomb .....	29
2.7.2. Généralités et sources .....	31
2.7.3. Utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques .....	32
2.7.4. Risques sanitaires .....	32
2.7.5. Toxicité sur l'environnement .....	33
2.8. Conclusion .....	34
 <i>Chapitre 03</i> .....	 <b>35</b>
(ELIMINATION DES IONS $Pb^{2+}$ SUR LE CHARBON ACTIF COMMERCIAL ET LE CHARBON ACTIF A PARTIR DES NOYAUX DE DATTE) .....	   <b>35</b>
3.1. Introduction .....	35
3.2. Méthodes et matériels.....	35
3.2.1. Appareillage.....	35
3.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	36
3.2.3. Réactifs .....	36
3.3. Méthodes Expérimentales .....	36
3.3.1. Préparation de l'adsorbant (charbon actif).....	36
3.3.2. Préparation des solutions et courbes d'étalonnages.....	36
3.3.3. Cinétique de l'adsorption .....	37
3.3.4. Isotherme de l'adsorption .....	42
3.3.5. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du plomb par les CAC et CAP.....	42
3.4. conclusion .....	51
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....	<b>52</b>

## Liste des figures

<b>Figure.1.1.</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	1
<b>Figure.1.2.</b> Schéma représentant le phénomène d'adsorption physique.....	3
<b>Figure.1.3.</b> Schéma représentant le phénomène d'adsorption chimique .....	4
<b>Figure.1.4.</b> Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux ; d'après WEBER et SMITH... ..	8
<b>Figure.1.5.</b> Différents types d'isothermes d'adsorption.....	10
<b>Figure.1.6 :</b> Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif .....	15
<b>Figure.1.7.</b> charbon actif en extrude.....	17
<b>Figure.1.8.</b> Charbon actif en poudre .....	17
<b>Figure.1.9.</b> Charbon actif en grain.....	18
<b>Figure.2.1.</b> Sources d'ETM dans les sols.....	21
<b>Figure.2.2.</b> Localisation des éléments traces métalliques dans le sol.....	22
<b>Figure.2.3.</b> Mobilité des métaux dans le sol.....	24
<b>Figure.2.4.</b> Champs de stabilité des minéraux de Pb.....	31
<b>Figure.2.5.</b> Spéciation du Pb dans les eaux naturelles.....	32
<b>Figure.1.1.</b> Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV-visible pour le plomb ( $\lambda_{\max}=207\text{nm}$ ).....	37
<b>Figure.3.2.</b> spectre d'adsorption des ions de plomb en solution aqueuse .....	38
<b>Figure.3.3.</b> Effet de la concentration du plomb sur la quantité adsorbé ( $v= 150 \text{ tr/mn}$ , $\lambda_{\max}=207\text{nm}$ ).....	38
<b>Figure.3.4.</b> Influence de la masse d'adsorbat sur l'adsorption du plomb ( $C_0=12 \text{ mg/l}$ , $T=15^\circ\text{C}$ , et $V=150\text{tr/mn}$ ).....	39
<b>Figure.1.5.</b> Effet de la $T^\circ$ sur la quantité adsorbé par charbon actif à ( $C_0\dots=12\text{mg/l}$ , $M_{\text{CA.}}=20\text{mg}$ , $V=25\text{ml}$ $V= 150\text{tr/mn}$ ; $\lambda_{\max} =207\text{nm}$ ).....	40
<b>Figure.3.6.</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions de plomb sur CAC à température $15^\circ\text{C}$ .....	42
<b>Figure.1.7.</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur CAC à température $15^\circ\text{C}$ .....	43

---

<b>Figure.1.8.</b> Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption des ions de plomb sur CAC à température 15°C. ....	44
<b>Figure.1.9.</b> Linéarisation de l'équation de Dubinin pour l'adsorption des ions de plomb sur CAC à température 15°C.....	45
<b>Figure.1.10.</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions de plomb sur CAP(A9) à température 15°C.....	46
<b>Figure.1.11.</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur CAP(A9) à température 15°C.....	46
<b>Figure.3.12.</b> Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption des ions de plomb sur CAP (A9) à température 15°C. ....	47
<b>Figure.3.13.</b> Linéarisation de l'équation de Dubinin pour l'adsorption des ions de plomb sur CAP (A9) à température 15°C.....	48
<b>Figure.3.14.</b> Isotherme d'adsorption à 15°C selon les différents modèles appliqué par (a) charbon actif commercial ; (b) charbon actif préparé .....	51

---

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau1.1.</b> Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	5
<b>Tableau.1.2.</b> Caractérisation des principaux adsorbants.....	7
<b>Tableau.2.1.</b> Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM.....	23
<b>Tableau.2.2.</b> Flux des éléments traces dans l'environnement ( tonnes/an).....	23
<b>Tableau.2.3.</b> Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	30
<b>Tableau1.3.</b> Constantes des isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption des ions de plomb sur CAC et CAP(A9) .....	49

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### Acronymes

<b>g</b>	Gramme
<b>l</b>	Litre
<b>m</b>	Mètre
<b>cm</b>	Centimètre
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>mg</b>	Milligramme
<b>min</b>	Minute
<b>mmol</b>	Millimole
<b>pH</b>	Potentiel d'Hydrogène
<b>t<sub>r</sub>/min</b>	Tour par minute
<b>CAC</b>	Charbon actif commercial
<b>CAP</b>	Charbon actif préparé
<b>t</b>	Temps
<b>v</b>	Vitesse d'agitation
<b>UV</b>	Ultra Violet
<b>Kf</b>	coefficient de transfert
<b>Ds</b>	coefficient de diffusion

## Symboles

Symbole	Signification	Dimension usuelles
$b_T$	Variation de l'énergie d'adsorption	$J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$
$C_0$	Concentration initiale du substrat	mg /l à t=0
$C_e$	Concentration du soluté à l'équilibre	mg /l ou mmol /l
$C_d$	Cordonnée à l'origine	[Sans unité]
$K$	Constante de distribution de sorption	[Sans unité]
$K_f, 1/n$	Les constantes de Freundlich	mg / g
$K_L$	Rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption	[Sans unité]
$K_T$	Constante d'équilibre de TEMKIN	L/mg
$q$	Capacité d'adsorption du l'adsorbant	mg /g
$q_e$	Quantité adsorbée du soluté à l'équilibre	mg/g ou mmol/g
$q_m$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g ou mmol/g
$q_t$	Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t	mg /g
$\lambda$	Longueur d'onde	nm

# INTRODUCTION GENERALE

---

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, que l'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économique, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composés chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures, phénol, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais...) peuvent être éliminés par différents procédés telles que l'oxydation ou l'adsorption sur des solides comme les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les noires de carbone. Le procédé de purification par adsorption est le plus utilisé dans l'industrie pour son efficacité et la facilité de son exécution

Plusieurs adsorbants issus de matériaux naturels ou même synthétiques, sont étudiés et modifiés par des traitements aussi bien physiques que chimiques pour améliorer leurs efficacités d'élimination de polluants minéraux. L'adsorbant le plus répandu dans les applications industrielles est le charbon actif. Ce matériau est stable, pratiquement non inflammable en raison de l'absence de produits volatils et présente d'excellentes propriétés d'adsorption. Sa disponibilité, sa capacité à fixer de nombreuses substances et sa structure formée d'associations aléatoires de plans de carbone qui lui confère une structure poreuse et donc une grande surface spécifique, élargissent ses domaines d'utilisation.

Notre travail a pour objectif d'étudier et de modéliser de l'adsorption d'un métal lourd ( $Pb^{+2}$ ), à partir de solutions aqueuses. Un charbon actif commercial et autre préparé(A9) sont utilisés comme des adsorbants.

L'élimination des nitrates du plomb par charbon actif par procédés d'adsorption a été

---

réalisée au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (**LCIP**) de l'Université de Khanchela.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres

- Le premier chapitre subdivisé en deux parties ; la première basée quelques généralités sur le phénomène d'adsorption par charbon actif. la deuxième : étude générale sur le charbon actif (leur procédé de fabrication ; structure interne ; propriété, utilisation ...)
- Le deuxième chapitre subdivisé en deux parties ; la première présente une étude générale sur les métaux lourds et ses effets sur l'environnement et la santé humaine, La deuxième présente une étude sur les procédés utilisé pour éliminer les métaux lourds.
- Le troisième chapitre présente les méthodes de préparation et d'analyse utilisées. Les conditions expérimentales, les modes opératoires, la cinétique de l'adsorption du plomb sur charbon actif commercial et préparé, l'isotherme d'adsorption, la modélisation et les résultats du travail ont été étudiées dans ce chapitre.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale reprenant les démarches et les résultats importants.

# Chapitre 01

## (ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF)

### 1.1. Introduction

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans ce procédé, il possède des surfaces spécifiques importantes allant de 700 à 2000 m<sup>2</sup>/g ce qui rend le charbon actif un bon adsorbant [1].

Dans cette partie nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption par charbon actif pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

### 1.2. Généralité sur l'adsorption

#### 1.2.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [2] [3].

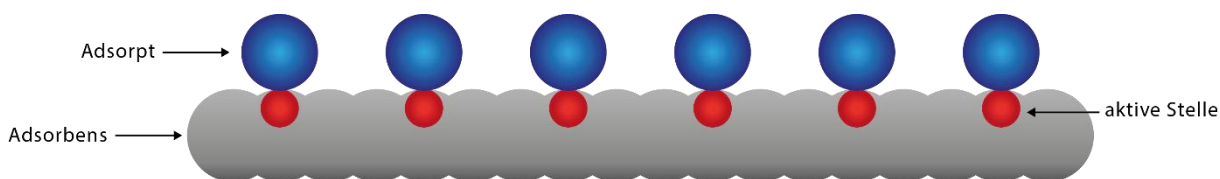


Figure 1.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

## 1.2.2. Types d'adsorption

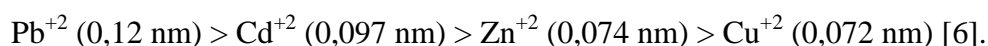
La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [4] [5].

### 1.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption de molécules sur un adsorbant se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et l'adsorbat. Ces forces sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithes). Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante [6].

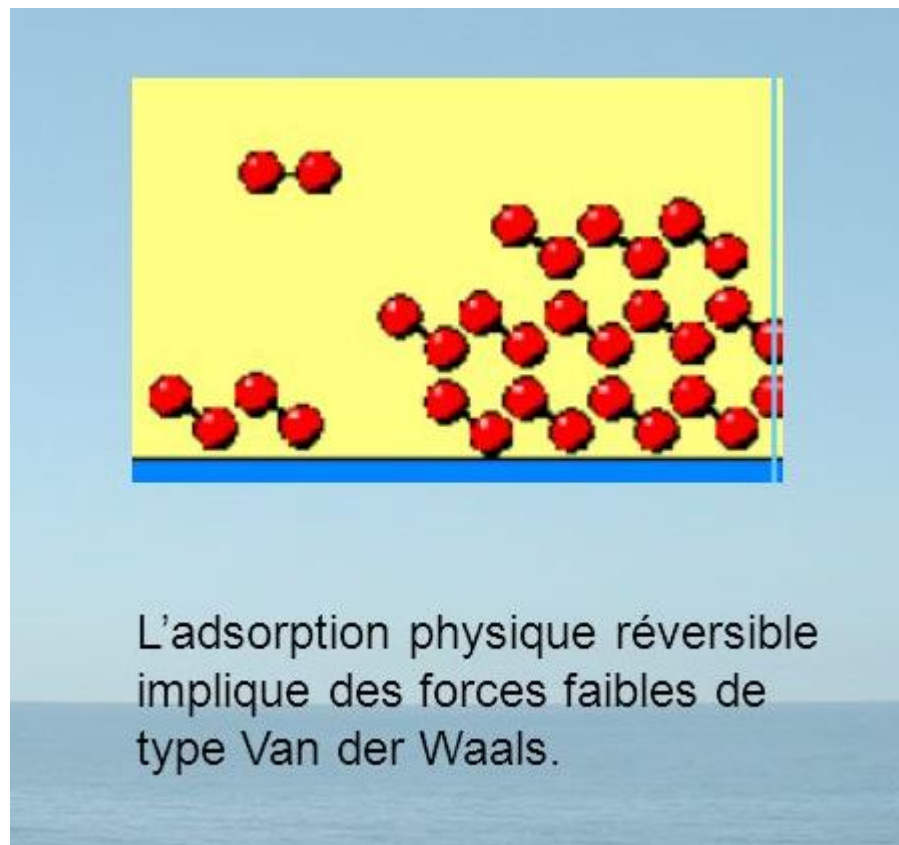
#### a. Adsorption physique non spécifique

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe «outer-sphere», soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eaux plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant :



### *b. Adsorption physique spécifique*

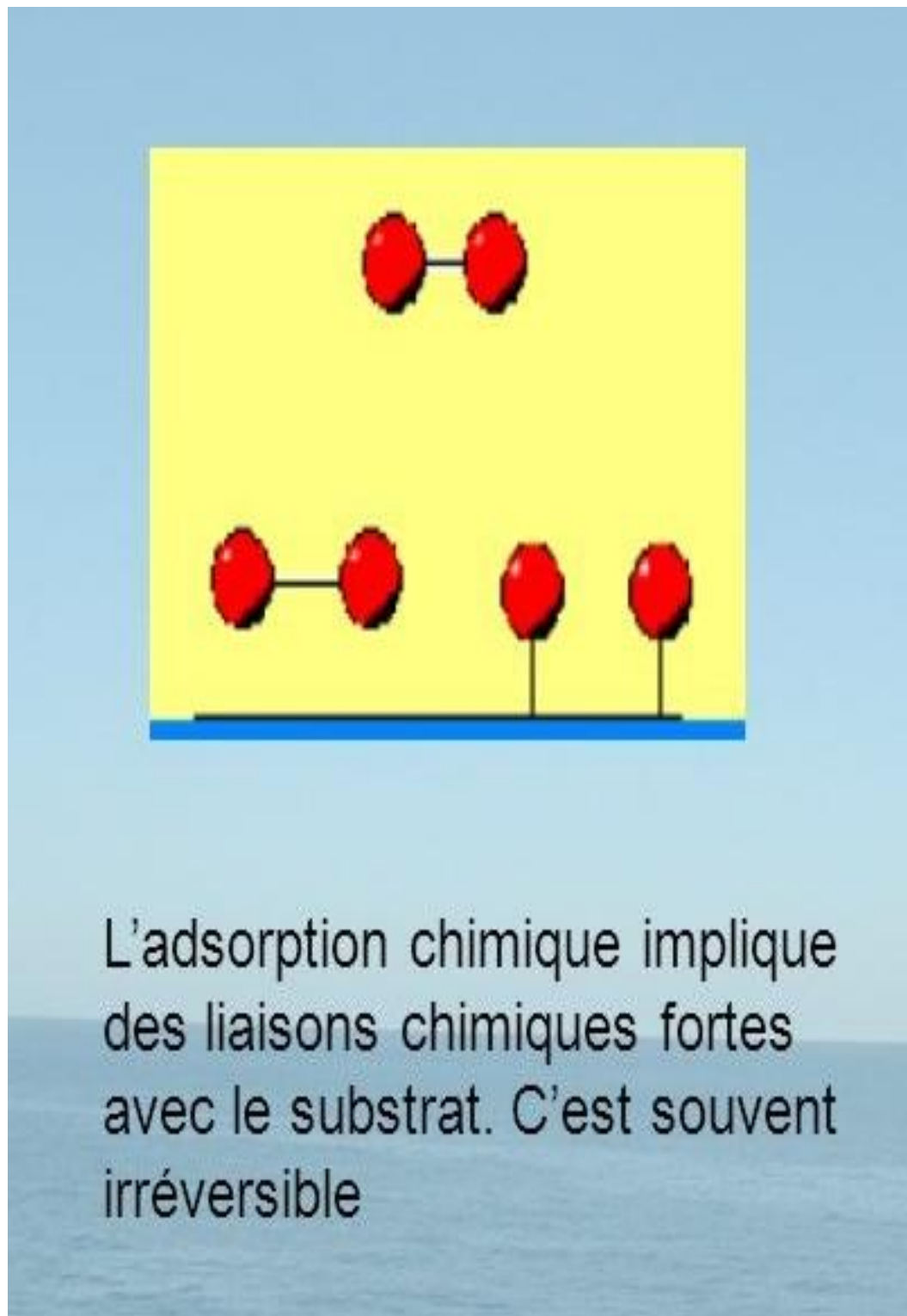
Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques, et les complexes formés sont de type "inner-sphere". Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [7].



**Figure 1.2.** Schéma représentant le phénomène d'adsorption physique.

#### *1.2.2.2. Adsorption chimique*

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à  $50 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [7].



**Figure 1.3.** Schéma représentant le phénomène d'adsorption chimique.

### 1.2.2.3. Différence entre les deux types d'adsorption :

**Tableau 1.1:** Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température	Inférieure à la température de processus	Elevée d'ébullition de l'adsorbat
Nature de liaison	Physique (VAN DER WAALS)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lent
Etat de surface de multicouches	Formation plus monocouche	Conduit tout

### 1.2.2.4. Caractéristiques et propriétés d'un adsorbant

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique [8].

#### - Porosité

La classification d'U.I.C.P.A. définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant **50 nm** appelés **macropores** ;
- Les pores de largeur comprise entre **2 et 50 nm** appelés **mesopores** ;
- Les pores de largeur inférieure à **2 nm** appelés **micropores** (ou **nanopores**).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $V_0$  par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nano-pores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores, est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

- **Surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [9].

Les principaux types d'adsorbants sont récapitulés dans le **Tableau 1.2** [6].

#### ***1.2.2.5. Les grands types d'adsorbants « physiques »***

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

Il se fabrique environ  $150\,000\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  de zéolithes pour adsorption,  $400\,000\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  de charbons actifs,  $75\,000\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  d'alumines activées,  $400\,000\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  d'argiles et  $25\,000\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  de gels de silice.

##### ***a. Charbons actifs***

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

##### ***b. Zéolithes***

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de  $10^{10}\ \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

### *c. Alumines activées*

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

### *d. Gels de silice*

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements  $\text{Si-OH}$  conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

### *e. Argiles activées*

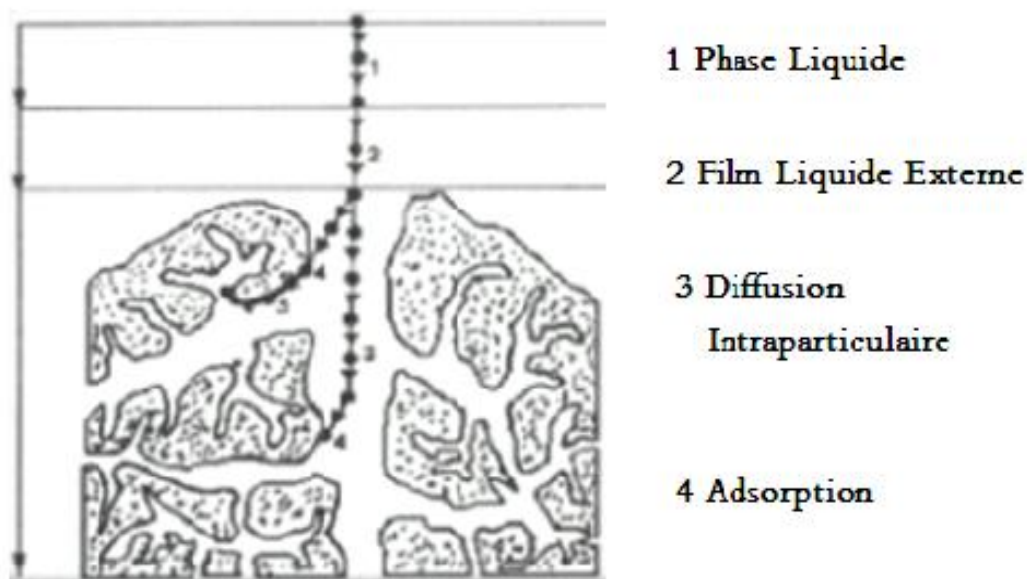
Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [10].

**Tableau 1.2.** Caractérisation des principaux adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
<b>Charbon actif</b>	400 – 2000	1 – 4	0.4 - 0.8
<b>Zéolithe</b>	500 – 800	0.3 - 0.8	0.3 - 0.4
<b>Gel de silice</b>	600 – 800	2 – 5	0.4 - 0.5
<b>Alumine activée</b>	200 – 400	1 – 6	0.3 - 0.6

### 1.2.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 1.4, fait intervenir les étapes suivantes :



**Figure 1.4.** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux ; d'après WEBER et SMITH [10].

- 1ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- 2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).
- 3ème étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ ).
- 4ème étape : l'adsorption.

### 1.2.3.1. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés au :

- **Matériau**
  - La texture (surface et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés ;
  - La nature des groupements fonctionnels de surface.
- **Ions métalliques**
  - Leur taille moléculaire (rayon ionique) ;
  - Leur valence ;
  - Leur solubilité
- **Conditions opératoires**
  - Ph ;
  - Concentration en ions métalliques et en adsorbant ;
  - Force ionique
  - Température de la solution ;
  - Temps de contact adsorbant adsorbant ;
  - Vitesse d'agitation.

### 1.2.4. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, ...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant ...) [21].

$$q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \dots\dots\dots 1.1$$

Avec:

**q**: Capacité d'adsorption du l'adsorbant (mg .g<sup>-1</sup>) ;

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale du l'adsorbant (mg .L<sup>-1</sup>) à t = 0 ;

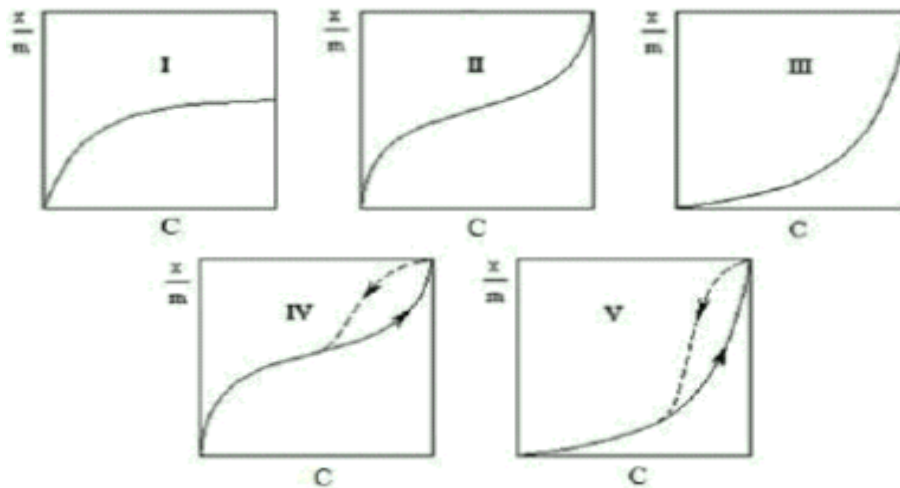
**C<sub>t</sub>**: Concentration du l'adsorbant (mg .L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption ;

**V** : Volume de la solution (litre) ;

**m**: Masse du l'adsorbant (g).

### 1.2.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (**Figure 1.5**). On distingue 5 types d'isotherme [21].



**Figure 1.5.** Différents types d'isothermes d'adsorption [22].

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de **type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de **type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbât et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Une isotherme de **type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbât et le solide étant faible [21].

#### 1.2.5.1. Modèles des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un

phénomène de remplissage de volume [21].

### 1.2.5.2. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable 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)

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé.

À l'équilibre, on retrouve une équation, telle :

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \dots\dots\dots 1.2$$

$q_e$  : quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L)

Les paramètres  $q_m$  (mg/g ou mmol/g) et  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup> ou L. mmol<sup>-1</sup>) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la présentation graphique de l'équation (I-2) en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$  [23].

### 1.2.5.3. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la

réalité que le modèle de Langmuir

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{Ou} \quad \log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \dots\dots\dots 1.3$$

Avec

$q_e$ : La quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$C_e$ : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg .L<sup>-1</sup>),

$K_f$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement [21].

#### 1.2.5.4. *Modèle de Temkin*

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de TEMKIN est représentée par l'équation suivante [22] :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \dots\dots\dots 1.4$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbées à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;,

$R$  : constante universelle de gaz parfaits 8.314 (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;

$T$  : température absolue (K) ;

$b_T$ : variation de l'énergie d'adsorption (J.mol<sup>-1</sup>.g.mg<sup>-1</sup>) ;

$K_T$ : constante d'équilibre de TEMKIN (L.mg<sup>-1</sup>).

#### 1.2.5.5. *Isotherme de Dubinin*

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec Distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [24, 25].

Le modèle s'est souvent bien monté hautactivités de soluté et la plage intermédiaire de données de concentrations bien

$$q_e = (q_s) e^{k_d \varepsilon^2} \dots\dots\dots 1.5$$

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \varepsilon^2 \dots\dots\dots 1.6$$

Où  $q_e$ ,  $q_s$ ,  $K_{ad}$ , sont  $q_e$  = quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg / g);  $q_s$  = théorique

capacité de saturation isotherme (mg / g);  $K_{ad}$  = constante isotherme de Dubinin – Radushkevich ( $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ )

Et  $K_{ad}$  = constante isotherme de Dubinin – Radushkevich. L'approche a été généralement appliquée pour distinguer le physique

et adsorption chimique d'ions métalliques avec son énergie libre moyenne,  $E$  par molécule d'adsorbat (pour éliminer une molécule de sa position dans l'espace de sorption à l'infini) peut être calculée par la relation [22, 23]:

$E$  Où BDR est désigné comme la constante d'isotherme. Pendant ce temps, le paramètre  $\varepsilon$  peut être calculé comme suit:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}}, \varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \dots \dots \dots 1.7$$

où  $R$ ,  $T$  et  $C_e$  représentent la constante des gaz (8,314 J / mol K), la température absolue (K) et l'adsorbat concentration d'équilibre (mg / L), respectivement. L'une des caractéristiques uniques du Dubinin-Radushkevich (DRK)

Modèle isotherme repose sur le fait qu'il dépend de la température, ce qui, lorsque les données d'adsorption à différents les températures sont tracées en fonction du logarithme de la quantité adsorbée ( $\ln q_e$ ) vs 2 le carré du potentiel l'énergie, toutes les données appropriées se trouveront sur la même courbe, appelée courbe caractéristique [26].

## 1.3. Généralité sur le charbon actif

### 1.3.1. Procèdes de fabrication du charbon actif

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [11].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation [12] :

- **Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

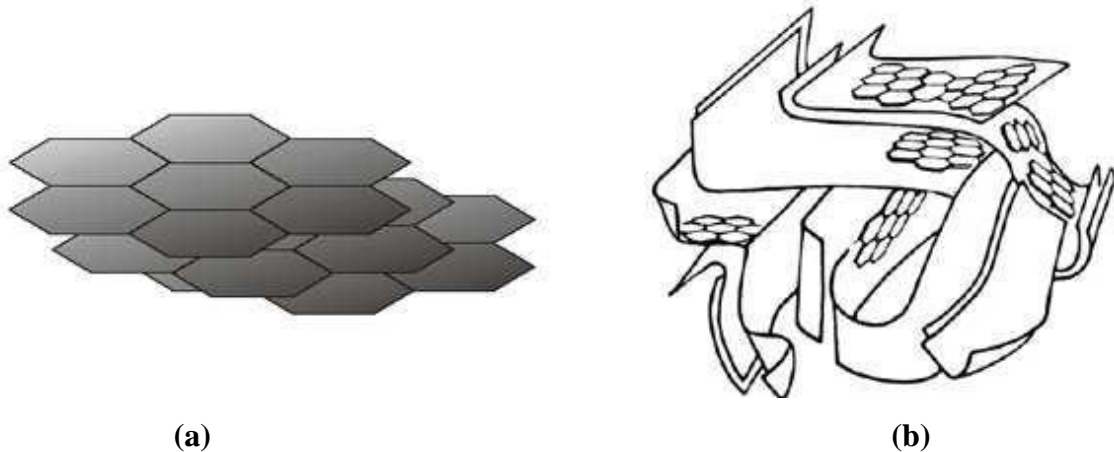
- **Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de  $\text{CO}_2$ , ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation [13].

### 1.3.2. Structure interne du charbon actif

La structure interne du composé active est constituée d'un assemblage aléatoire de Cristallites poly aromatiques, appelés Unités Structurales de Base (**USB**), composés de d'empilement de graphe (**Figure 1.6**). Comme l'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (**Figure 1.6**), on parle d'une structure turbo-statique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [14].



**Figure 1.6.** Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif [10].

### 1.3.3. Propriétés du charbon actif

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

#### 1.3.3.1. Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement

comprise entre 800 et 2500 m<sup>2</sup>/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre  $f_p < 2$  nm), des mésopores ( $2 < f_p < 50$  nm) et des macropores ( $f_p > 50$  nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [15]. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

### ***1.3.3.2. Propriétés chimiques***

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif. D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation [16]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

### 1.3.4. Différentes formes du charbon actif

#### 1.3.4.1. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [9].



**Figure 1.7.**charbon actif en extrude [4].

#### 1.3.4.2. Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [9].



**Figure 1.8.** Charbon actif en poudre [4].

#### 1.3.4.3. Charbon actif en grain

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il

en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [9].



**Figure 1.9.** Charbon actif en grain [4].

### 1.3.5. Utilisation des charbons actifs

- **Purification des eaux**

L'eau est débarrassée des matières indésirables, c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), avant rejet dans l'environnement, mais aussi le cas des eaux potables.

- **Industrie pharmaceutique**

Les charbons actifs donnent d'excellents résultats dans la purification et l'extraction des antibiotiques, des vitamines, des antalgiques, etc

- **Agro-alimentaire**

Les charbons actifs ayant de bonnes capacités désodorisantes, décolorantes et épurantes, leur emploi est très indiqué dans le traitement des sirops de sucre (de betterave ou de canne), de glucose, dans le traitement des huiles de tables et des graisses, des jus de fruits, etc [17].

### 1.4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption pourrait être identifiée comme étant essentiellement une réaction de surface et une distinction entre la décomposition et le diagnostic chimique. nous avons également introduit différents types d'adsorption isotherme et exposé les modèles les plus couramment utilisés pour illustrer ces isothermes. Et nous choisissons le charbon actif comme adsorbant.

La préparation de charbon actif à partir de diverses matières premières, ce qui confirme l'importance de ce type de matériau dans l'industrie de l'adsorption a été identifié. Plusieurs facteurs impliqués dans la préparation du charbon actif de différentes manières pour développer les ressources naturelles ont été discutées.

# Chapitre 02

## (POLLUTION DES METAUX LOURDS)

---

### 2.1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire 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'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [3].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [4].

### 2.2. Définition des métaux lourds

Les éléments traces métalliques (ETM) sont les 80 éléments constituant de la croûte terrestre, dont la concentration est inférieure à 0,1%. Les éléments en traces peuvent être des métaux (Pb, Zn, Cu etc.), des métalloïdes (As, B, Se) ou des non métaux (N, F, Cl, Br) [5]. Le terme métaux lourds regroupe les 65 éléments traces qui présentent une masse volumique supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>

Pouvant avoir un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes végétaux et animaux. Dans les études environnementales, le terme est souvent associé au qualificatif de toxique en omettant de signaler qu'en faibles concentrations certains ETM sont des nutriments indispensables pour le vivant.

### 2.3. Rappels généraux sur les métaux lourds

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [6].

. Ces faibles concentrations en métaux lourds constituent le fond géochimique d'un certain environnement. Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux des concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique [5].

C'est pourquoi bien connaître le fond géochimique est essentiel pour déterminer la contamination en métaux lourds causée par l'activité minière [7].

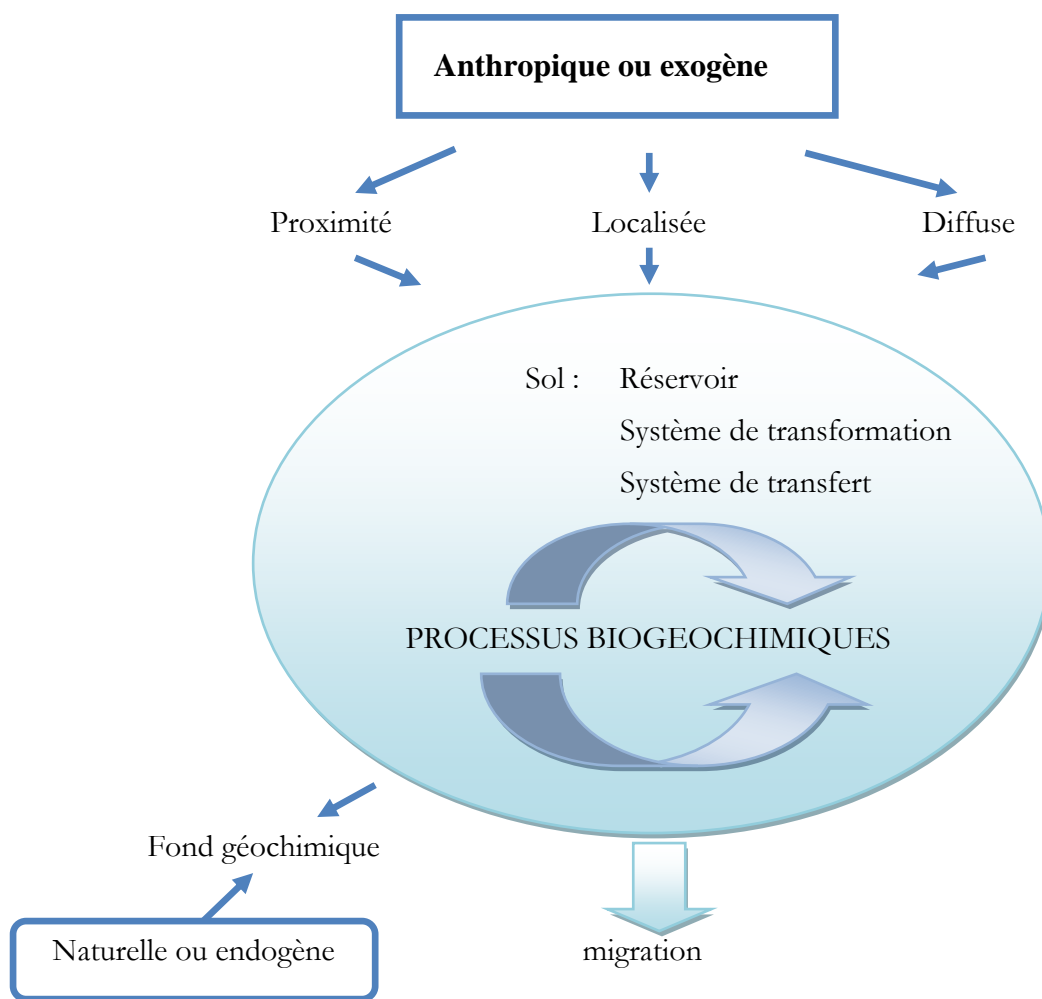
#### **2.4. Effets biochimiques des métaux lourds**

Les métaux considérés ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes [5].

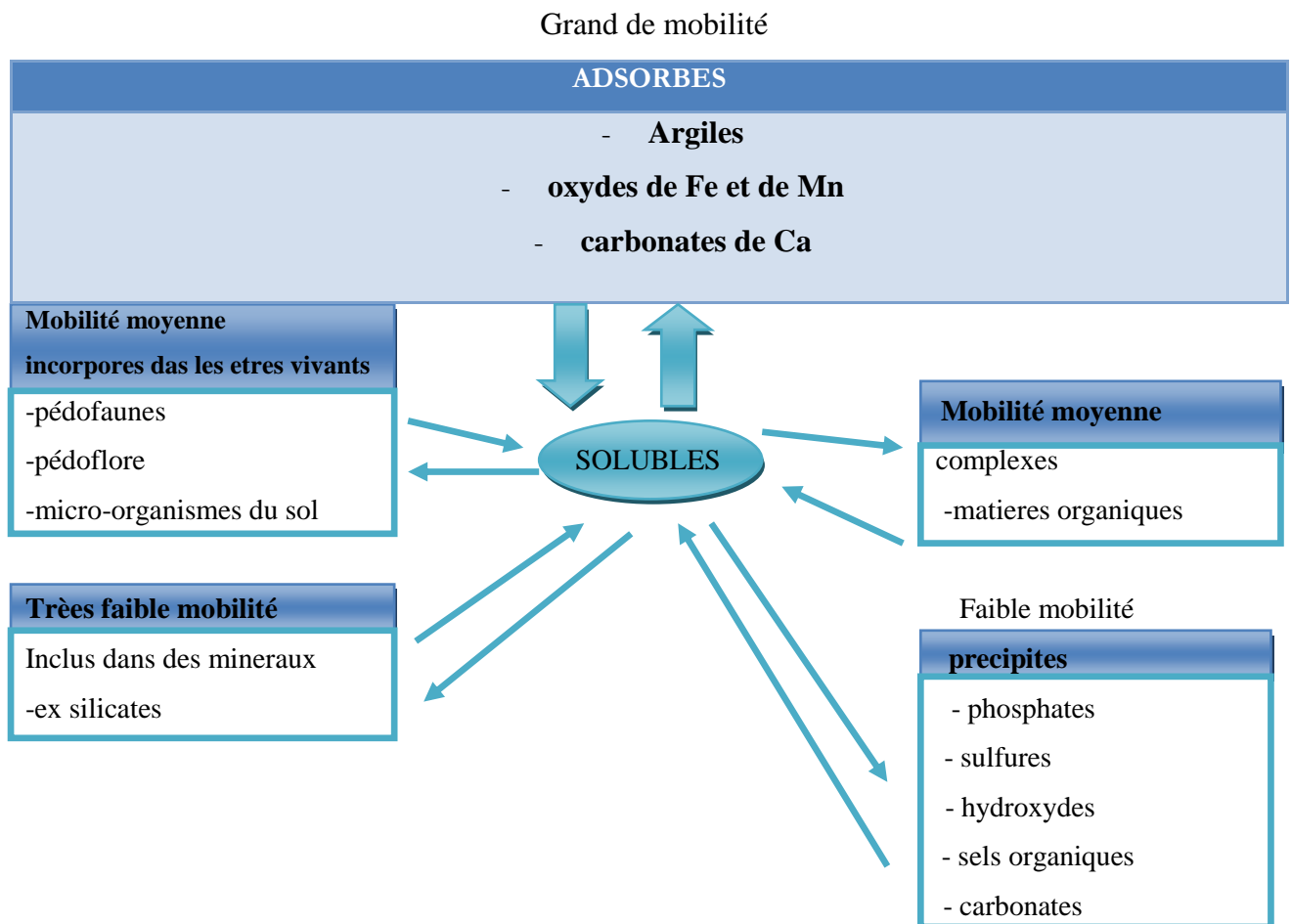
Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent être en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes ; c'est pourquoi ils existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments. Ces guides de qualité sont déterminés en fonction d'un organisme ponctuel par exemple : l'homme pour le guide de qualité de l'eau (O.-P.-S., 1987). Quand le guide de qualité cherche à avoir un caractère général, les organismes choisis sont les plus simples possibles, en bout de chaîne trophique, comme c'est le cas des guides de qualité des sédiments [8].

#### **2.5. Origine des métaux présents dans le sol**

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique (Fig-2.4.1)



**Figure 2.1.** Sources d'ETM dans les sols [9].



**Figure.2.2.** Localisation des éléments traces métalliques dans le sol [10].

### 2.5.1. Origine naturelle

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique. [11] La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge.

### 2.4.2. Origine anthropique

Cependant, la source majeure de contamination est d'origine anthropique. Au cours des dernières décennies, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu. A l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc.[12] Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle (**Tableau .2.1**)

**Tableau .2.1. Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM.**

	Plomb	Zinc	Cadmium	Cuivre
<b>Total (milliers de tonnes)</b>	216	760	20	382
<b>Déchets agricoles</b>	55%	61%	20%	12%
<b>Déchets urbains</b>	28%	20%	38%	19%
<b>Engrais</b>	1%	1%	2%	1%
<b>Retombées atmosphériques</b>	16%	18%	40%	68%

**Tableau .2.2. Flux des éléments trace dans l'environnement (tonne/an).**

Élément	Flux anthropogénique	Flux naturel
<b>As</b>	150	90
<b>Cd</b>	43	4.5
<b>Cr</b>	7810	810
<b>Cu</b>	9162	375
<b>Pb</b>	3665	180
<b>Hg</b>	17.8	0.9
<b>Ni</b>	1134	255
<b>Zn</b>	7467	540

Ainsi, les concentrations les plus importantes de métaux lourds sont liées à l'activité humaine. Ils se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité, etc.) au métal étudié. Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable.[13]

Ces métaux subissent dans les eaux naturelles comme dans la solution du sol de nombreuses réactions biologiques et chimiques, Ils existent sous forme d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands inorganiques ou organiques, sous forme adsorbée, ou co-

précipitée. Les métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol, cette dernière est constituée de nombreuses espèces capables de fixer les ions présents dans la phase liquide.

### 2.5.2. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) et des facteurs environnementaux.[14] Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme des ions libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (**Fig.2.3**) des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol. Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

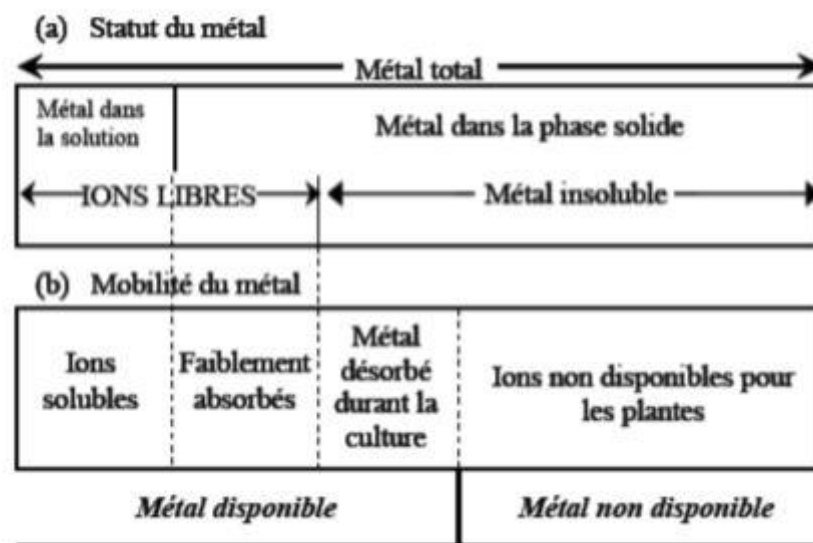


Figure 2.3. Mobilité des métaux dans le sol [14].

### 2.5.3. La teneur en argile

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds.[15] Des études ont montré que les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique [16].

#### 2.5.4. Le pH

Le pH est un autre facteur important influençant la solubilité et la spéciation du métal et donc sa toxicité.[14] Quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente d'environ un facteur de 2 dans la solution de sol et par conséquent améliore la phyto-extraction.[17] Les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des métaux lourds dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les métaux lourds [18].

#### 2.5.5. Le potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants [19].

De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piègent volontiers les éléments métalliques tels que le Pb, le Cd et le Zn.[20] Bien que l'influence des conditions oxydo-réductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue [20].

#### 2.5.6. L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux lourds dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux. Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des métaux lourds. Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes. Les principaux modes d'action sur la mobilité des polluants métalliques sont la solubilisation, l'insolubilisation et la volatilisation:

- la solubilisation provient de la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, phénoliques, aliphatiques, nitrique et sulfurique. Certaines bactéries chimiolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Galionella*) oxydent les formes réduites du fer et du soufre contenues dans les sulfures et produisent de l'acide sulfurique, susceptible de dissoudre les silicates, les phosphates, les oxydes et les sulfures, libérant ainsi les métaux lourds. Les champignons et les racines des plantes excrètent eux aussi des

acides afin d'augmenter leur absorption de nutriments, ou tout simplement comme déchets métaboliques.[19][20]. Cette acidification favorise aussi la mobilité des autres éléments qui ne sont pas indispensables pour le métabolisme végétal. D'autre part plusieurs autres molécules organiques, capables de complexer spécifiquement certains éléments en solution, peuvent être également libérées en cas de carence nutritive.

- L'insolubilisation constitue le phénomène opposé. Bien que le phénomène de détoxification externe des métaux lourds par des exsudats racinaires n'ait jamais été démontré [21]. Certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides oxalique, citrique ou fumarique qui interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent être sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limiteraient ainsi les transferts par des processus de complexation.
- La volatilisation repose sur l'action directe de certains microorganismes sur le degré d'oxydation de l'espèce métallique. C'est le cas du mercure, de l'arsenic et du sélénium (Se).
- La bio méthylation permet le transfert de groupements méthyle directement aux atomes, Pb, Sn (étain), As, Sb (antimoine) et Se (sélénium), permettant leur volatilisation dans l'atmosphère [21].

## **2.6. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds**

Cette section présente les procédés conventionnels, 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 : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [22].

### ***2.6.1.1. Procédés de transfert liquide-solide***

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [22]

### **2.6.1.2. Electrolyse**

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [22].

### **2.6.1.3. Précipitation**

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [23].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [24]

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [25].

### **2.6.1.4. Echange d'ion**

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- Échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- Échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [26].

#### **2.6.1.5. Adsorption**

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [27].

#### **2.6.1.6. Procédés de transfert membranaire**

##### **a. Osmose inverse**

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [25]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [28].

##### **b. Electrodialyse**

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse [25].

L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [28].

#### **2.6.1.7. Procédés biologiques**

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [29].

Parmi ceci, le processus de la bio sorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

##### **a. Phénomène de bio sorption**

Le terme général « Bio sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [30]. La Bio sorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des

micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un cout économiquement acceptable.

- **Biosorbants et leurs structures des parois**

- **Les bactéries**

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère.

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [31].

- **Les algues**

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont Constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable Suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [32].

- **Les champignons**

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant enjeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyle glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autre glucides et de protéines permettant la rétention descations métallique [33]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de labiosorption des métaux [34]. Parmi les champignons, on peut citer *Rhizopusarrhizus* qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre nature et 9% de phosphate [35].

## **2.7. Nature, toxicité et caractéristiques générales du Plomb (Pb)**

### **2.7.1. Définition et propriétés chimiques du plomb**

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin *plumbum* signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant très mou très malléable et ductile. Il ne réagit ni avec

l'oxygène, ni avec l'eau mais il est attaqué par l'acide nitrique [36] [37]. En effet, la charge électro-négative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques. Ces liaisons sont réversibles et les cations fixés sont échangeables: ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans la phase aqueuse du sol. Cette capacité d'échange de cations (CEC) exprimée en milliéquivalents pour 100 g est une caractéristique importante de chaque argile qui conditionne grandement la biodisponibilité d'un métal dans le sol.

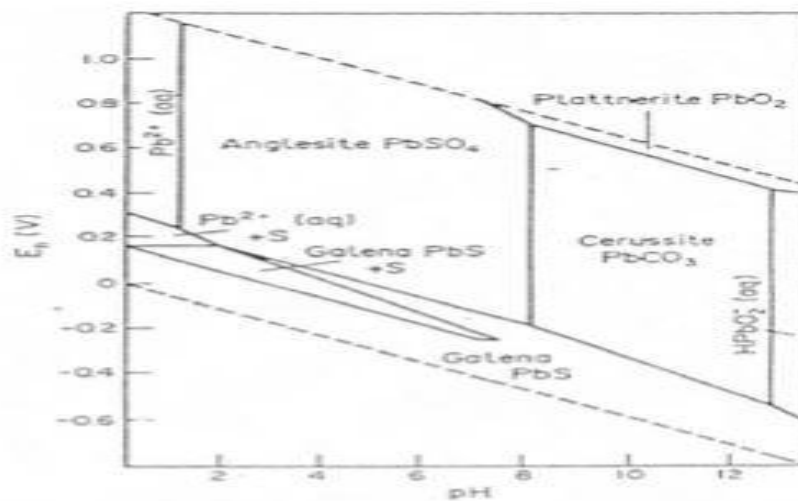
Grâce à son faible point de fusion et à sa malléabilité, ce métal trouve de nombreuses applications depuis le début des temps historiques [38]. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le **Tableau.2.3**

**Tableau .2.3.**Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Masse volumique	11,34 g/cm à 20 °C
Température d'ébullition à la pression atmosphérique	1755 °C
Température de fusion	327 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,12 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes 4	( <sup>207</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>205</sup> Pb, <sup>204</sup> Pb)
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	715,4 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ/mol
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ/mol
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ/mol
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ/mol
Potentiel standard	-0,13V (Pb <sup>2+</sup> /Pb); -1,5V(Pb <sup>4+</sup> /Pb <sup>2+</sup> )
Pression de vapeur	5,65 10 <sup>-07</sup> (Pa) à 20 °C
Solubilité	4,62 10 <sup>-02</sup> (mol/m <sup>3</sup> )

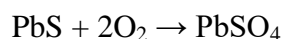
### 2.7.2. Généralités et sources

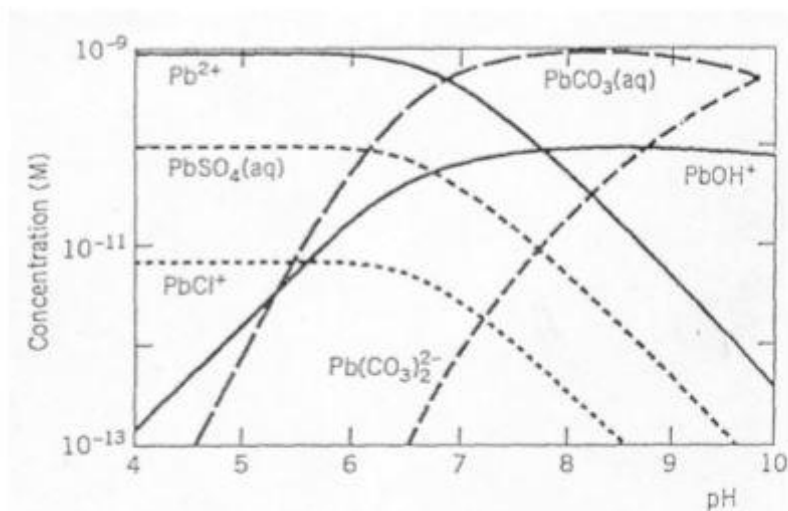
Le plomb est un élément chimique de la famille des cristalloïdes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium [39]. Le Pb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures ; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn, à l'argent et le plus abondamment au cuivre [40]. D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales (**Fig.2.4**).



**Figure.2.4.** Champs de stabilité des minéraux de Pb.

Pb a deux états d'oxydation 2+ et 4+. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [41]. Pb<sup>2+</sup> en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités [42]. Toutefois dans les eaux acides, Pb sera associé aux sulfates (PbSO<sub>4</sub>), alors que pour des pH élevés (plus de 8 unités) Pb se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes (**Fig.2.5**). Toutefois, la spéciation peut varier de manière importante en fonction des concentrations en chlore et phosphore [43].





**Figure.2.5.** Spéciation du Pb dans les eaux naturelles

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique [44] [45]. Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement [46].

### 2.7.3. Utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic. Très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. Lors du Moyen Âge, les alchimistes croyaient que le plomb était le métal le plus ancien et l'associaient à la planète Saturne [47].

### 2.7.4. Risques sanitaires

L'absorption de plomb présente de nombreux sanitaires. Cette absorption peut se faire par inhalation, ingestion ou passage percutané. Les enfants et femmes enceintes ainsi que les personnes âgées y sont les plus vulnérables.

En effet, le fœtus n'est pas protégé par le placenta et est extrêmement sensible au plomb, qui provoque des effets mentaux pour de faibles doses d'exposition. Les enfants sont les plus touchés car leur organisme absorbe plus de plomb que celui des adultes (notamment par voie digestive). L'intoxication au plomb est souvent asymptomatique mais conduit à des baisses de quotient intellectuel, de l'anémie, des troubles du comportement, des problèmes rénaux et des pertes

auditives. Les risques d'intoxication au plomb sont accrus pour les enfants qui jouent au sol, sont plus en contact avec des poussières ou jouent avec des écailles de peinture ou des objets à base de plomb et portent naturellement souvent les doigts ou les objets à la bouche.

Les principales voies d'absorption du plomb sont les ingestions accidentelles, mais il peut également s'agir de l'air ambiant ou des canalisations d'eau. Certains cosmétiques peuvent également être responsables d'intoxications au plomb, notamment certains khôls traditionnels utilisés en Afrique et Asie [48].

Le plomb est un toxique cumulatif pouvant entraîner des troubles irréversibles pour la population générale et tout particulièrement pour les jeunes enfants [49]. C'est sans doute le neurotoxique dont la nocivité pour les enfants est la plus largement connue [50].

Le plomb organique (il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétra méthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) et le plomb tétra éthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), deux additifs autrefois utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence) perturbe fortement le système nerveux [51].

Quant au plomb métallique, il peut conduire au saturnisme qui est une maladie professionnelle.

Le plomb peut avoir plusieurs effets bien connus :

- Neurotoxicité chronique;
- Coliques de plomb (crises douloureuses abdominale très violentes);
- Anémie saturnine;
- Les problèmes Cardio-vasculaires;
- Hypertension ;
- Affection du foie et des reins;
- Cancer [52].

### **2.7.5. Toxicité sur l'environnement**

Le plomb peut intoxiquer certains animaux. Il a été découvert que les canards et les oies peuvent s'intoxiquer avec le plomb des balles perdues qui s'accumulent dans les sédiments des marécages. On pense que la capacité reproductive de certaines espèces animales peut être atteinte par le plomb [53].

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas biodégradables, de plus ils sont enrichis au cours de processus minéraux et biologiques, et finiront par s'accumuler dans la nature. Des études préalables ont montré que l'environnement marin contient des polluants

tels que le plomb et autres métaux lourds de provenances diverses [54].

## **2.8. Conclusion**

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

Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

## Chapitre 03

# (ELIMINATION DES IONS $Pb^{+2}$ SUR LE CHARBON ACTIF COMMERCIAL ET LE CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTE)

---

### 3.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs de l'adsorption des ions du plomb sur le charbon actif commercial et le charbon actif préparés a partir des noyaux de datte (A9). L'influence de paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température ont été étudiés.

Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Ainsi dans notre étude, nous nous intéresserons à quelques modèles comme ceux de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et Dubinin.

Le charbon actif préparé utilisé dans notre travail nous a été fournit par Dr M<sup>ed</sup> Lamine Sekirifa de l'université de Ouargla. Ce produit a été réalisé et caractérisé au laboratoire de génie des procédées catalytique de l'université du LYON 1.

### 3.2. Méthodes et matériels

#### 3.2.1. Appareillage

- Agitateurs magnétiques **SCIOLOGEX MS7-H550-PRO** ;
- Balance analytique ;
- Spectrophotomètre **Visible UNICO S1100RS** ;
- Etuve **mommert\_UN30** ;
- Thermomètre.

### 3.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou les ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. Cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie.

### 3.2.3. Réactifs

- Les ions du plomb;
- Eaux distillées ;
- Charbon actif commercial ;
- Charbon actif préparé (A9) fournit par Dr M<sup>ed</sup> Lamine Sekirifa de l'université de Ouargla

## 3.3. Méthodes Expérimentales

### 3.3.1. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)

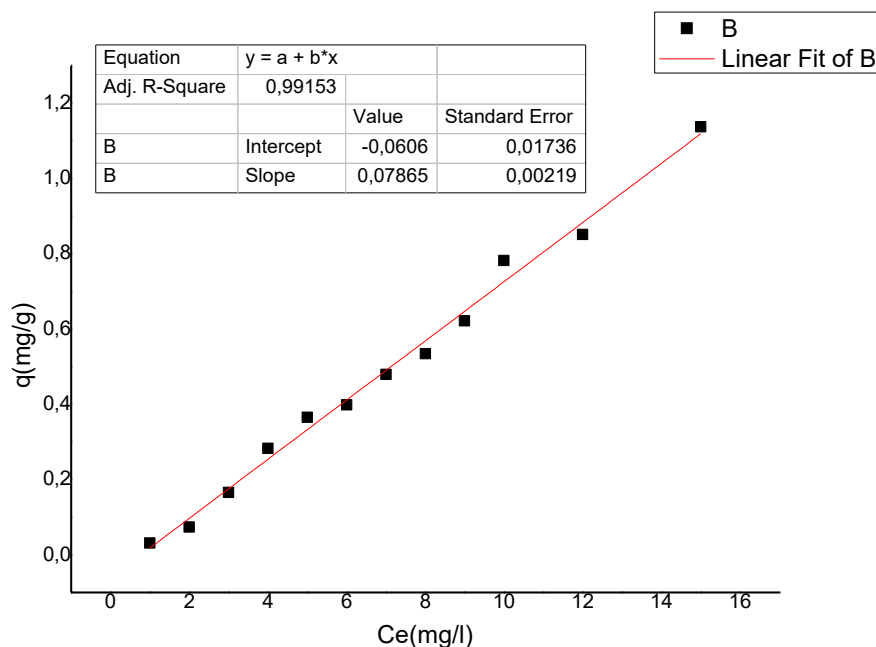
Ce travail a été effectué sur deux types de charbon : le charbon actif commercial (CAC) et le charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes (CAP).

### 3.3.2. Préparation des solutions et courbes d'étalonnages

Pour préparer la solution-mère, 250 mg du plomb ont été dissoute dans un 1 litre d'eau distillée. A l'aide d'un agitateur magnétique avec vitesse d'agitation, ( $v=150$  tr/min) a permis d'obtenir une solution homogène.

Pour tracer la courbe d'étalonnage du  $Pb^{2+}$ , nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions des ions  $Pb^{2+}$ . Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 20 mg. L-1, à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", de concentration comprise entre 1 et 15 mg. L-1. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre à une longueur d'onde de  $\lambda_{max}=207$  nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration du plomb ( $A = f(C)$ ). La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapportées dans la figure 3.1 indiquent une relation linéaire

entre l'absorbance et la concentration du Pb avec un coefficient de corrélation plus élevé ( $R^2=0,99$ ). Cette courbe a été utilisée pour déterminée la concentration des ions du plomb a l'équilibre ( $C_e$ ).



**Figure.3.1.** Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour les ions de plomb ( $\lambda_{max}$ ).

### 3.3.3. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption a été réalisée avec un volume de 25 ml d'une solution de  $Pb^{2+}$  de concentration initiale de 12mg/L, la masse de charbon actif ajoutée est de 20 mg. Les solutions préparées sont munies d'un agitateur magnétique à une vitesse d'agitation bien déterminée 150 tr/min à une température de 15°C.

Plusieurs essais ont été réalisés au niveau de laboratoire afin de déterminer le temps de contact. Après filtration au moyen d'un papier filtre, les solutions sont analysées immédiatement par un spectrophotomètre UV/visible à  $\lambda_{max}$  déterminé précédemment.

Les valeurs de  $C_{eq}$  (concentration des ions  $Pb^{2+}$  a l'équilibre en mg/ L) et  $Q_e$  (masse adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g) sont obtenues à partir de l'équation comme suit :

$$q_e = (c_0 - c_{eq}) * \frac{v}{m}$$

Où :

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$V$  : Volume de la solution du plomb (mL) adsorbé.

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbé.

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg /L).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

### 3.3.3.1. Longueur d'onde

La figure 2.2 représente le spectre d'adsorption des ions de plomb en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer l'adsorption, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente un maximum d'absorption.

On remarque que la longueur d'onde est de  $\lambda_{max}=207$  nm pour une maximale absorption

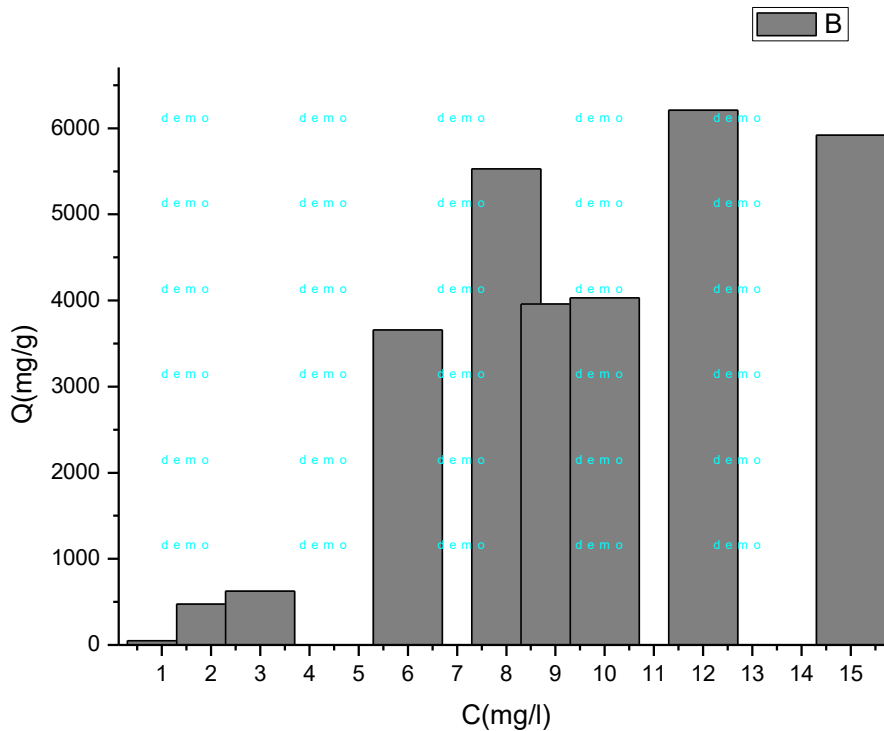


Figure 3.2. Spectre d'adsorption des ions de plomb (12 mg/l) en solution aqueuse.

### 3.3.3.2. Etude des paramètres influant l'adsorption

Dans cette partie l'effet de plusieurs paramètres sur la quantité adsorbée du plomb ont été étudiés tel que : la concentration de l'adsorbé, la masse de charbon actif. Le volume utilisé au cours de chaque expérience est de 25ml. La vitesse d'agitation est de 150 tr/min avec une température de 15°C.

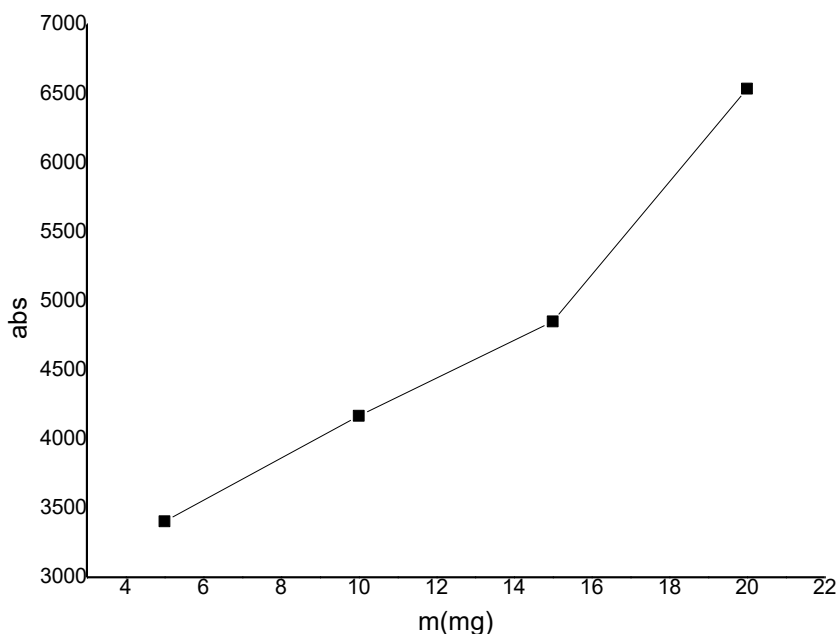
a. *Effet de la concentration de l'adsorbat sur la quantité adsorbée par charbon actif charbon actif commercial à (vitesse d'agitation=150 tr/min,  $\lambda_{max}=207$  nm)*



**Figure.3.3.** effet de la concentration du plomb sur la quantité adsorbée ( $v=150$  tours/min,  $\lambda_{max}=207$  nm).

La **figure 3.3.** Représente le changement de la concentration du plomb en fonction de quantité adsorbée, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration. On conclure que la quantité adsorbée maximale à l'équilibre égale 6210 mg/g avec une concentration de  $Pb^{2+}$  de 12mg/l.

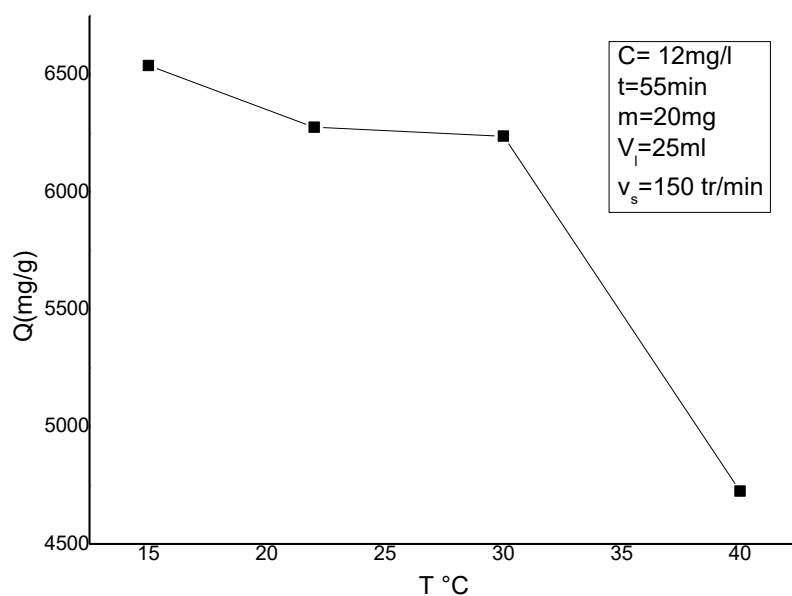
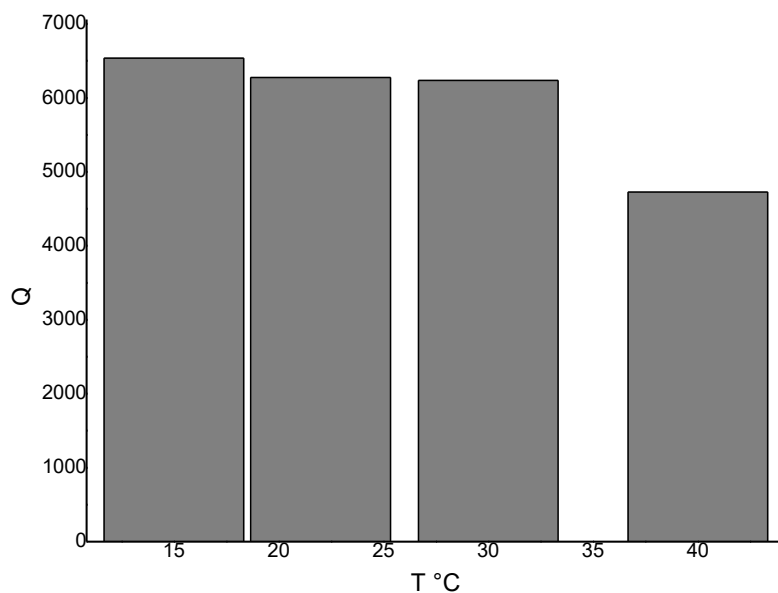
*b. Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée à ( $C_0=12$  mg/l, vitesse d'agitation=150 tr/min,  $\lambda_{max}=207$ )*



**Figure.3.4.** Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du plomb ( $C_0=12$ mg /l,  $T=15^\circ C$  et  $v=150$  tours/min).

La **figure.3.4.** Représente l'évolution de la quantité adsorbée du plomb à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse de CA. La quantité adsorbée maximale à l'équilibre égale 6535,2829mg/g à une masse de 20 mg de charbon actif.

c. Effet de la température sur la quantité adsorbée par charbon actif commercial à ( $C_0=12\text{mg/l}$ , masse de charbon actif =20mg, Volume=25ml, vitesse d'agitation=150 tr/min,  $\lambda_{\text{max}}=207\text{ nm}$ )



**Figure.3.5.** Effet de la température sur la quantité adsorbée par charbon actif à ( $C_0=12\text{mg/l}$ , masse de charbon actif =20mg, Volume=25ml, vitesse d'agitation=150 tr/min,  $\lambda_{\text{max}}=207\text{ nm}$ )

La **figure 3.5**. Représente l'effet de la température à l'équilibre en fonction de la quantité adsorbée par charbon actif, on remarque que la température diminue avec l'augmentation de la température. On trouve que pour de température ( $15^{\circ}C$ ) la quantité adsorbée à l'équilibre égale de  $6537,5mg/g$ , elle est donc maximale.

### 3.3.4. Isotherme de l'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés sous agitation continue, l'élimination du plomb par le Charbon actif commercial et préparé (A9) est effectuée avec un volume de 25ml. Les concentrations des solutions sont variées de : (1,2 ; 2,4 ; 3,6 ; 4,8 ; 6 ; 7,2 ; 8,4 ; 9,6 ; 10,6 mg/L) la masse de l'adsorbant est de 20mg. Les solutions sont agitées pendant un temps d'équilibre de 55 minutes à, une température constante de  $15^{\circ}C$ , après ils sont filtrés et les filtrats sont analysés par un spectrophotomètre UV visible au longueur d'ondes maximale  $\lambda_{max}=207nm$ .

Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât.

Pour la modélisation des isothermes 4 modèles ont été utilisés : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin.

### 3.3.5. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du plomb par le charbon actif commercial et charbon actif préparé

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation d'ions de plomb et pour l'identification du type d'adsorption.

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions  $V=25ml$ .
- Masse des charbons actifs  $m=20mg$ .
- Température  $T = 15^{\circ}C$ .
- Vitesse d'agitation  $v= 150 tr/min$ .
- Temps de contact  $t= 55min$ .

#### 3.3.5.1. Modélisation de charbon actif commercial

La description mathématique de l'adsorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions d'adsorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich de Dubinin et de Temkin sont les plus utilisés.

Ce travail a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

$$Q = f(c_e)$$

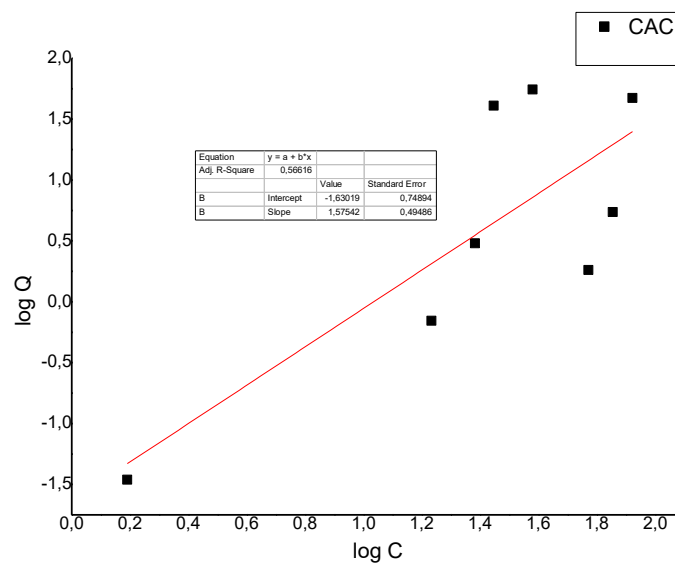
*a. Modèle de Freundlich pour charbon actif commercial*

Le modèle de Freundlich (1926) est appliqué dans le cas de l'adsorption multicouche. Ce modèle suppose l'existence d'interactions entre molécules adsorbées. Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad 3.1$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich permet de déterminer les paramètres  $1/n$  et  $K_f$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad 3.2$$



**Figure 3.6.** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions de plomb sur le CAC à 15°C.

<b>1/n</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
<b>1,57542</b>	<b>0,195</b>

### b. Modèle de Langmuir pour CAC

La théorie de Langmuir (1918) suppose:

- L'adsorbant a une capacité d'adsorption limitée ( $q_{max}$ ).
- Adsorbant forme une monocouche sur la surface de l'adsorbant.
- Les sites actifs sont identiques.
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

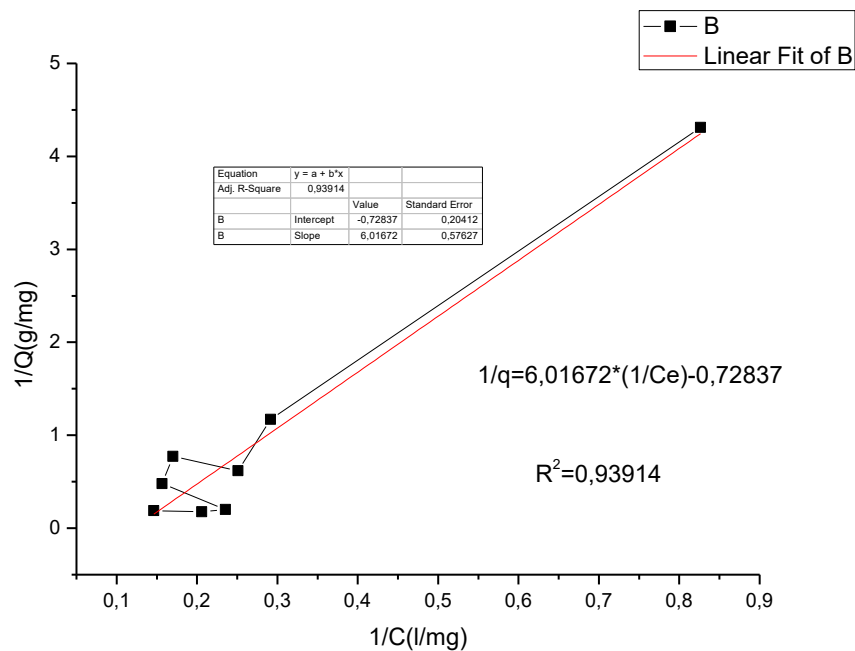
$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad 3.3$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres ( $q_m$  et  $K_L$ ) de forme 1 :

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + K_L * C_e}{q_m * K_L * C_e} = \frac{1}{q_m * K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad 3.4$$

En représente:

$$\frac{1}{q} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$$



**Figure.3.7.** Modélisation d'isotherme d'adsorption de l'équation de Langmuir

$q_m$	$K_1$
<b>-1,3736</b>	<b>-0.121</b>

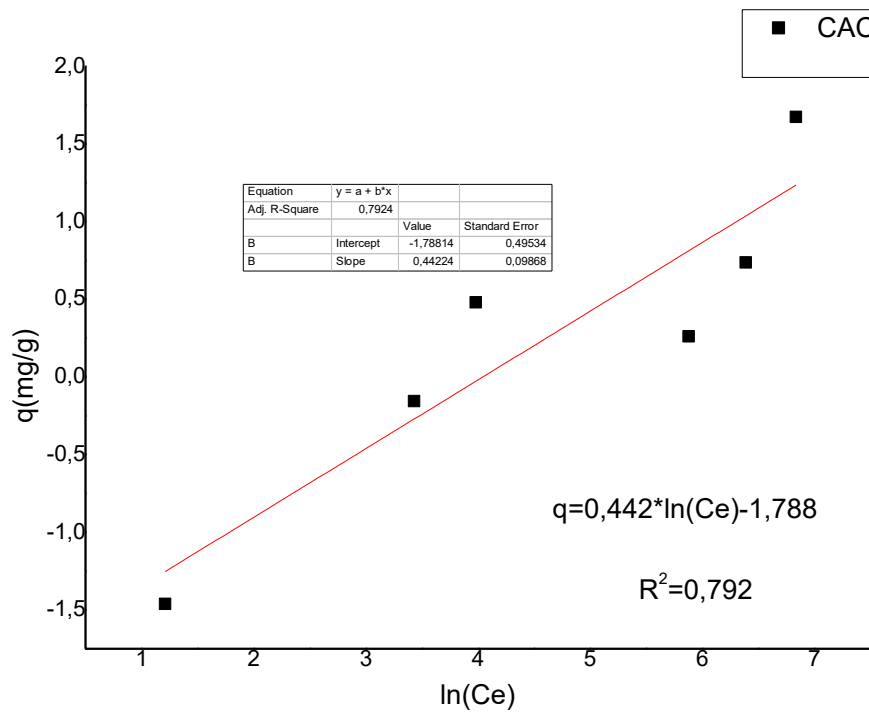
*c. Modèle de Temkin pour charbon actif commercial*

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \tag{3.9}$$

La linéarisation de l'équation de Temkin permet de déterminer les paramètres  $b_T$  et  $K_T$

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(C_e) + \frac{R * T}{b_T} * \ln(K_T) \tag{3.10}$$



**Figure 3.8.** Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif commercial à température 18°C.

<b>R</b>	<b>T</b>	<b>b<sub>T</sub></b>	<b>K<sub>T</sub></b>
<b>8,314</b>	<b>288.5</b>	<b>5424.06</b>	<b>0.018</b>

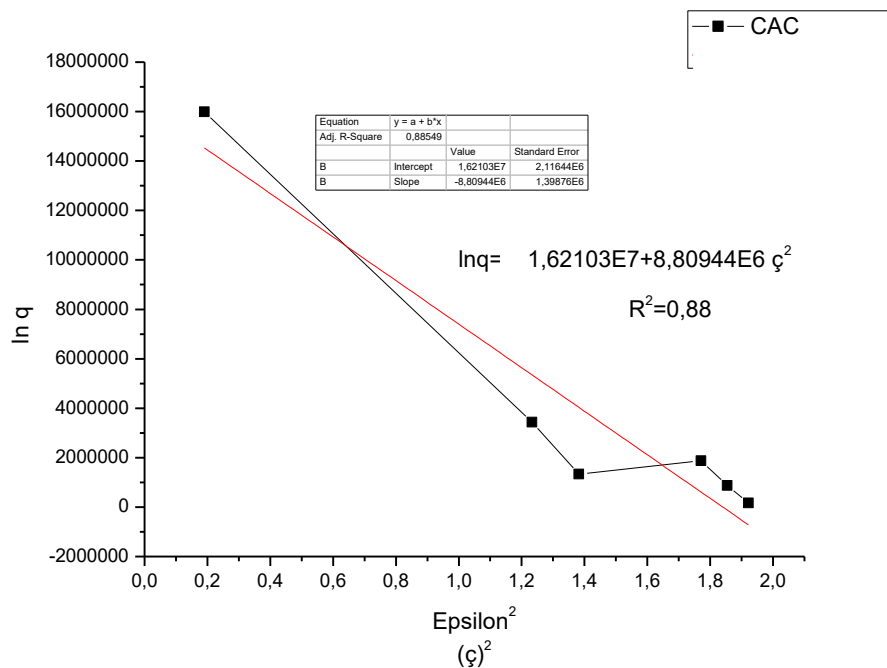
**d. Modèle de Dubinin pour CAC**

L'isotherme de Dubinin est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = q_s e^{-K_{ad} \epsilon^2}$$

La linéarisation de l'équation de Temkin permet de déterminer les paramètres  $q_s$  et  $K_{ad}$

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \epsilon^2$$



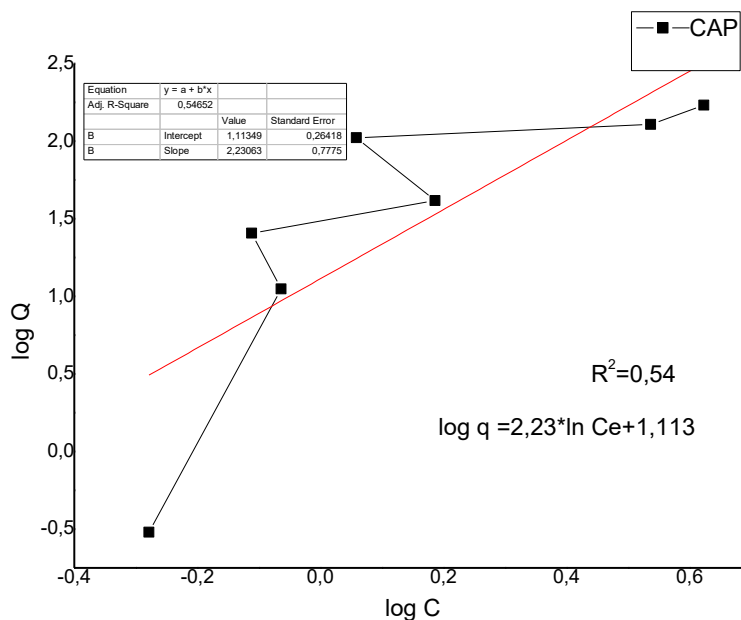
**Figure.3.9.** Linéarisation de l'équation de Dubinin pour l'adsorption des ions de plomb sur CAC à température 15°C.

$q_s$	$K_{ad}$
$1,62103 \cdot 10^7$	$8.80944 \cdot 10^6$

**3.3.5.2. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du plomb par le charbon actif préparé (A9)**

$q = f(C_e)$

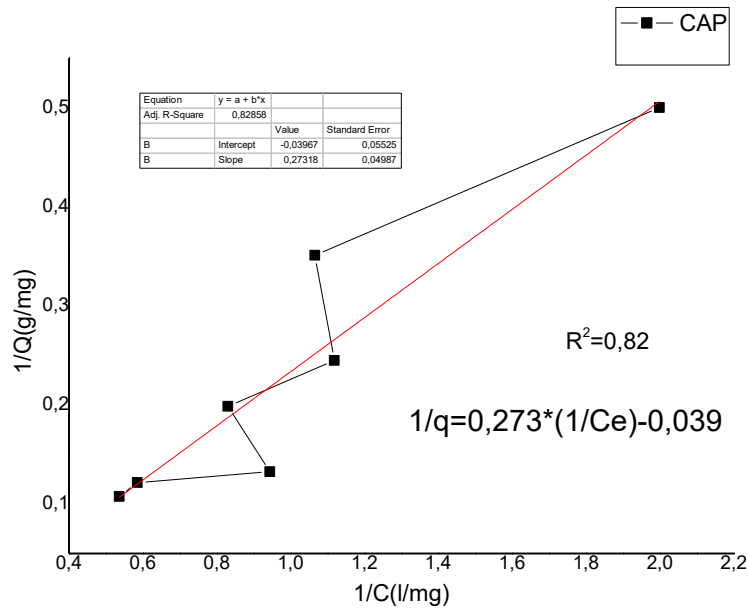
*a. Modèle de Freundlich pour charbon actif préparé(A9)*



**Figure.3.10.** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé(A9) à température 15°C.

1/n	Log K <sub>f</sub>	K <sub>f</sub>
2.23	1,113	3.025

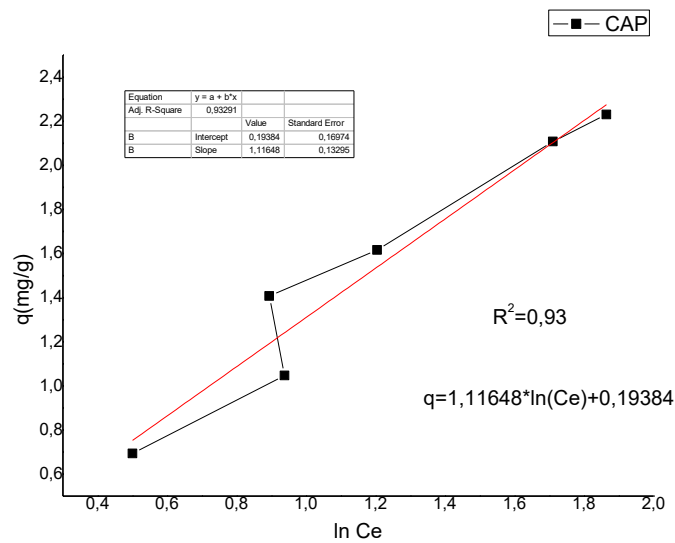
**b. Modèle de Langmuir pour charbon actif préparé(A9)**



**Figure 3.11.** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé (A9) à température 15°C.

$q_m$	$K_L$
<b>25.64</b>	<b>0.142</b>

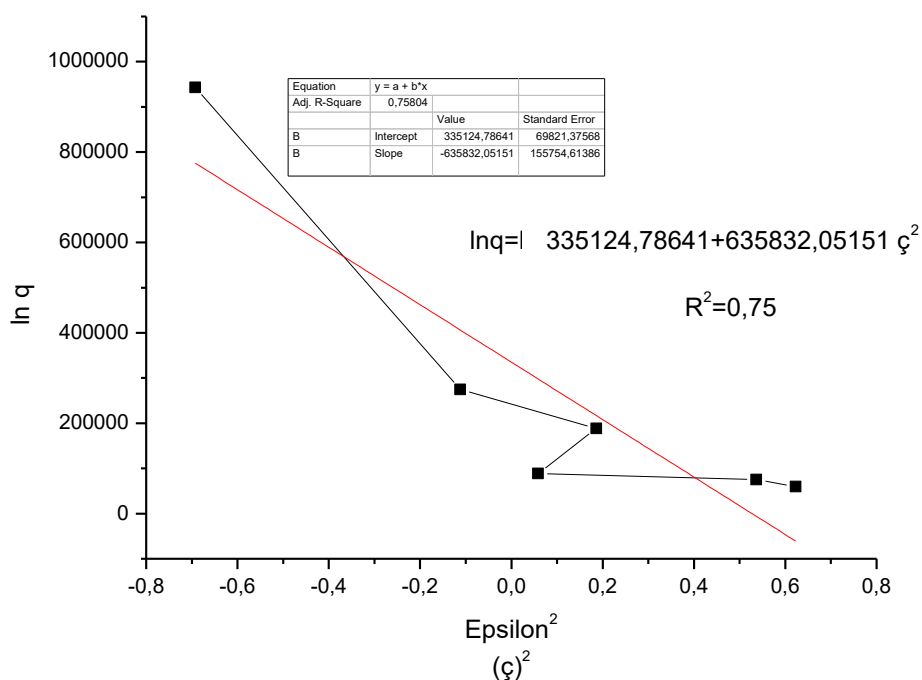
**c. Modèle de Temkin pour charbon actif préparé(A9)**



**Figure.3.12.** Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé(A9) à température 15°C.

$b_T$	$K_T$
<b>2148.23</b>	<b>0.47</b>

*d. Modèle de Dubinin pour charbon actif préparé(A9)*



**Figure.3.13.** Linéarisation de l'équation de Dubinin pour l'adsorption des ions de plomb sur charbon actif préparé(A9) à température 15°C.

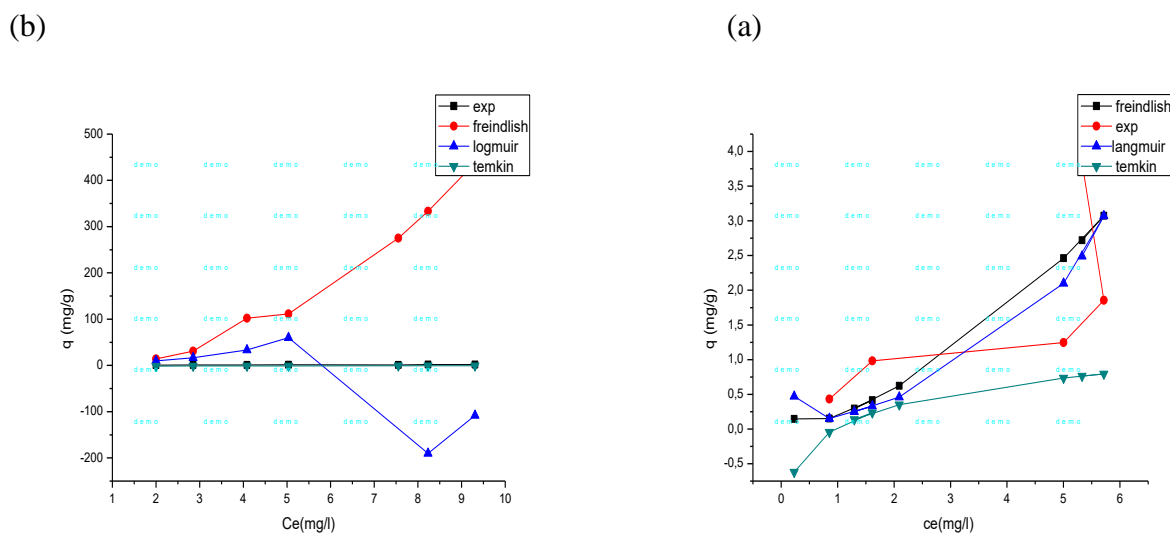
$q_s$	$K_{ad}$
<b>335124,78</b>	<b>-635832,05</b>

Les représentations linéaires m'ont permis d'obtenir les valeurs expérimentales de cette absorption en traçant les paramètres d'équilibre et les valeurs fixes de Langmuir, Freundlich, Dubinin et Temkin qui ont été recueillies par régression linéaire (**tableau3.1**).

**Tableau 3-1** : Constantes des isothermes Langmuir, Freundlich, Dubinin et Temkin de l'adsorption d'ions de plomb sur CAC et CAP(A9).

Ions de plomb			
Isothermes	Paramètre	CAC	CAP
Freundlich	$R^2$	<b>0,56</b>	<b>0,54</b>
	N	<b>-0,634</b>	<b>0,44</b>
	$K_f$	<b>0.195</b>	<b>3,025</b>
Langmuir	$R^2$	<b>0,939</b>	<b>0,82</b>
	$q_m$	<b>-1,37</b>	<b>25,64</b>
	$K_L$	<b>-0,121</b>	<b>0,142</b>
Temkin	$R^2$	<b>0,792</b>	<b>0,93</b>
	$b_T$	<b>5424,06</b>	<b>2148,23</b>
	$K_T$	<b>0,018</b>	<b>0,47</b>
Dubinin	$R^2$	<b>0,88</b>	<b>0,75</b>
	$q_s$	<b><math>1,62103 \cdot 10^7</math></b>	<b>335124,78</b>
	$K_{ad}$	<b><math>8.80944 \cdot 10^6</math></b>	<b>-635832,05</b>

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption du plomb par le charbon actif commercialisé et le charbon actif préparé, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Freundlich (avec d'excellents coefficients de régression linéaire  $R^2$  qui sont très proches).



**Figure.3.14.** Isotherme d'adsorption du plomb à 15°C selon les différents modèles appliqués par (b) : Charbon actif commercial (CAC), (a) : Charbon actif préparé (CAP).

Comme on peut le constater globalement avec les allures de courbes représentées dans la **Figure.3.14** et surtout les données de **Tableau.3.2** le modèle de Freundlich est le plus approprié avec  $R^2 = 0,56$ , pour CAC et  $R = 0,54$  pour le CAP (A9). Rappelons que Ce modèle suggère que l'adsorption des molécules a lieu sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, la plupart des auteurs cités dans ce document trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption, auquel est associé le modèle de Freundlich et charbon actif préparé (A9).

### 3-4 Conclusion

Les tests d'adsorption à établir l'affinité des charbons actifs (commercial et préparé) vis-à-vis des ions de plomb pour optimiser son élimination. Les influences de la masse de l'adsorbat, et de séchage de charbon ont été étudiées.

Les isothermes de sorption des ions de plomb par le charbon actif commercial et charbon actif préparé (A9), à une température de 15 °C, signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes de sorption du métal étudié. Par la comparaison des résultats des coefficients de corrélation, les trois modèles étudiés semblent valables, mais le modèle de Freundlich paraît le plus convenable pour la description des isothermes de sorption des ions de plomb par le charbon actif commercial et charbon actif préparé (A9).

---

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au Laboratoire des Capteurs Instrumentations et Procédés (LCIP) n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures.

Nous rappelons que l'objectif de ce mémoire consiste à l'élimination des ions du plomb par l'adsorption sur charbon actif. Les caractéristiques physico-chimiques et structurales de l'adsorbant et les effets ces paramètres physico-chimiques sur sa performance ont été étudiés, en particulier de l'influence de certains paramètres tels que la masse du l'adsorbant, la température, le temps de contact ... etc sur la capacité d'adsorption.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'élimination maximale du plomb à été atteinte à un dose de charbon actif de 20mg/l à concentration de 12 mg /l de plomb.
- La capacité d'adsorption maximale est obtenue au temps égal à 55 min.
- Les données d'adsorption d'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de **Freundlich**.

En résumé, l'adsorption du plomb par charbon actif est un procédé d'avenir. Il s'agit d'un moyen écologique et économique pour traiter des solutions des métaux. Dans des concentrations faibles en plomb, l'adsorption est fort est rapide

Dans le monde scientifique, les recherches avancent avec des résultats concluants. Cependant, Aucun système d'adsorption par charbon actif sont utilisée que ce soit en industrie ou dans les Stations de traitement d'eau.

En perspective, il sera très intéressant de :

- Améliorer les performances d'adsorption de charbon actif.
- Tester l'efficacité de ce charbon sur d'autres métaux

---

## *Annexe*

---



**Annexe N 1 : Solution du plomb**



**Annexe N2 : Agitateurs magnétiques SCIOGEX MS7-H550-PRO ;**



**Annexe N3 : Spectrophotomètre Visible UNICO 1800 SHIMADZU**



**Annexe N4 : Spectrophotomètre Visible UNICO 1800 SHIMADZU  
Etuve memmert\_UN30**



**Annexe N 5 : Balance analytique**



**Annexe N 6 : Charbon actif commercial**



**Annexe N 7 : Charbon actif préparé**

## Références Bibliographiques

### Chapitre I

- [1] **BOUCHELTA CHAFIA** ; Etude de l'adsorption des métaux  $Hg^{2+}$ ,  $cu^{2+}$ ,  $zn^{2+}$ ,  $fe^{3+}$ ,  $cr^{6+}$  sur charbon actif en grain. Modélisation. Thèse de MAGISTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA – (Année 2003) p 1, 10, 11, 12, 13, 14, 15.
- [2] **Desjardins R.** Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition revue (1990)
- [3] **Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere** (2002)
- [4] **Rachidi M. H.** Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques.(1994)
- [5] **Mechrafi E.** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux (2002)
- [6]: **L. Marcos**, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse doctorat, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2001.
- [7]: **I. Martinelli**, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999.
- [8] **Laidani ykhlef**, « Contridution à la valorisation de luffa cylindrica», Thèse de Doctorat de l'université de Medea, (2013).
- [9]**Yahiaoui Nouara**, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite charbon actif », Mémoire de Magister de l'université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [10].(<http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement>)
- [11] **Rodríguez-reinoso F.** 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.
- [12] Wohler O., Von Sturm F., Wege E., Von Kienle H., Voll M. and Kleinschmidt.
- [13] **Sarah MOUMENINE** ; Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Thèse ingénieur d'état, université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen (2011) p 2, 3, 5, 6.
- [14] **Krou, N. J.** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques (Doctoral dissertation).(2010).
- [15] **Stüber F**, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005.

- [16] **Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M.** 1998. *Advances in Colloid and Interface Science*.
- [17] **J.-P. DEVALANCE** ; Charbons actifs ; BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS, Vol. 89 - Avril 1995 P.
- [18] **BOULKRAH Hafida** ; Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants; Thèse de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA (Année 2008) p 35, 43, 44, 45.
- [19] **BOUGDAH NABIL** ; Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de Magister ; Université 20 août 1955 ; 2007 P 17 18 20 21.
- [20] **L.M. Sun et F. Meunier.** Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [21] **TRIFI, Ikhlass Marzouk.** Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, (2012).
- [22] **AZIRI, Sabrina.** Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants.. Thèse de doctorat. université mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2012).
- [23] **FERHAT, Mourad.** Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Thèse de doctorat. université mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2012).
- [24] **A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun,** Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J.Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371.
- [25] **A. Dabrowski,** Adsorption—from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224
- [26] **K.Y. Foo and B.H. Hameed,** Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Review Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10

## CHAPITRE II

- [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] **Alloway, B.J. et Ayres, D.C.,** 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie

- Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- [6] **Runnels, D.D., Sheperd, T.A.** et Angino, E.E., 1992. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2316-2323
- [7] **Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C.** et Smorong, D.E., 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago.
- [8] **A. Klute.** Methods of Soil analysis. Part I: physical and mineralogical methods. 2nd Edition Madison (1986). American Society of Agronomy, p1100.
- [9] **G. Miquel.** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, (2001) p366.
- [10] **P.H. Bourrelier et J. Berthelin.** Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier (1998). Paris p98.
- [11] **L.;Sanità di Toppi and R. Gabrielli.** Response to cadmium in higher plants, *J. Environ. Experimental. Botany*. 41 (1999) 105-1300
- [12] **L.;Sanità di Toppi and R. Gabrielli.** Response to cadmium in higher plants, *J. Environ. Experimental. Botany*. 41 (1999) 105-130
- [13] **D. Baize.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. Editions INRA (1997). Paris. France, p408.
- [14] **H. Babich and G. Stotzky.** Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8 (1980) 99-145.
- [15] **L.Y Li and R.S Li.** The role of clay minerals and effect of H<sup>+</sup> ions on removal of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soil. *Can. J. Geotech/Rev.* 37 (2000) 296-307.
- [16] **I. Lamy.** Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols, (2002).
- [17] **J.R. Sanders, S.P McGrath and T.M. Adams.** Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, *J. Sci. Food Agr.* 37 (1986) 961-968.
- [18] **E.K. Giller, E.Witter and P.S. Mcgrath.** Toxicity of heavy metals to micro organisms and

- microbial processes in agricultural soils, *J. Soil. Biol. Biochem.* 30 (1998)1389-1414.
- [19] **V. Chaignon**. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse: Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement: Système Terre. Université d'Aix-Marseille. France, (2001).
- [20] **S. Deneux-Mustin, S. Roussel-Debet, C. Mustin, P. Henner, C. Munier-Lamy, C. Colle, J.Berthelin, J.Garnier-Laplace et C. Leyval**. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol, *TEC et DOC* (2003). Paris, p34-54.
- [21] **A.J.M. Baker and P.L Walker**. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In J. Shaw (Ed.). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*, CRC Press. Boca Raton. Florida, (1990) p155-178.
- [22] Direction de la surveillance et de la prévention des risques, Plomb et cadmium. Centre antipoison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [23] **C. Fernandez-Cornudet**, Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude : Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de Doctorat. Institut National d'Agronomie. Paris-Grignon, (2006) p232.
- [24] **F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah**, Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804–1812.
- [25] **Mahan, B.H.**, 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- [26] **Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C.**, 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [27] **Callender, E.**, 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67105.
- [28] **Hem, J.D.**, 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(6): 599-609.
- [29] **Nriagu, J.O.**, 1974. Lead orthophosphates--IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(6): 887-898.
- [30] **Nriagu, J.O.**, 1978. The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, Amsterdam,

1011 pp.

- [31] **Nriagu, J.O.**, 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- [32] **Nriagu, J.O.**, 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224.
- [33] **Fergusson, J.E.**, 1990. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effets, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- [34] **Sen A, Heredia N, Senut M-C, Land S, Hollocher K, Lu X, Dereski, MO, Ruden DM.** Héritage épigénétique multigénérationnel chez l'homme: les changements de méthylation de l'ADN associés à l'exposition maternelle au plomb peuvent être transmis aux petits-enfants. *Sci Rep* 2015; 5: 14466.
- [35] **R. Garnier**, Toxicité de plomb et ses dérivés. *E.M.C – toxicologie pathologie 2* (2005) 6788.
- [36] Groupe de travail « Bâtiment –Santé », Utilisation du plomb en feuilles ou en plaques dans la construction. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, 2003.
- [37] **I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, L. Yahia cherif**, full factorial design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using brewer's yeast (*saccharomyces cerevisiae*). *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 3999–4005.
- [38] **S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji**, Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 19-41.
- [39] **H. Le pape**, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse doctorat, Université de Limoges 2003.
- [40] **V. Dauvalter, S. Rognerudb**, Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River Drainage. *Chemosphere* 42 (200 1) 9-18.
- [41] <http://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-synthese-de-lasef/> 27 mai 2019 .
- [42] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/antimoine/2-caracteristiques/> 27 mai 2019.
- [43] **P. Diard**, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvred'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
- [44] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/sb.htm> 27 mai 2019.

- [45] **ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), Toxicological profile for antimony and compounds, US Department of Health and Human Services, 1992, p. 1.
- [46] **Berg J.E., Skyberg K., Antimony**, The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals, Arbete och Hälsa, Solna, 1998, Tome 123, p. 1.
- [47] **R. Leviel**, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).
- [48] W. W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition (1982).
- [49] **J. Wante**, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. (juin 1995) 87-91.
- [50] **Ch. Oehme**, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. (1971) 18.
- [51] **Memento technique de l'eau**, Neuvième Edition Tomel, (1989).
- [52] **S. Azzoug**, Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. (1995).
- [53] **J. C. Goudeau**, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20  
recueil des séminaires. Novembre (1985).
- [54] **K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal**, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 502–507.
- [55] **M. D. Mullen**, D.C. Wolf, F.G. Ferris, T.J. Beveridge, C.A. Flemming, G.W. Bailey, Bacterial sorption of heavy metals, Applied and Environmental Microbiology. 55 (1989) 3143-3149.

## Résumé

### ملخص

يعد تلوث المحلول المائي مشكلة خطيرة في العالم. هذا التلوث يمكن أن يسبب تأثيرات ضارة على البيئة. من أجل الحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات، يتم استخدام العديد من العمليات لمعالجة المحاليل المائية، خاصة المحاليل الكيميائية الفيزيائية، ونخصص تقنية الامتزاز.

تتألف الدراسة الحالية من استخدام مادة ماصة طبيعية قابلة للتحلل البيولوجي تعتمد على CAC و CAP في عملية امتصاص كيميائي فيزيائي، لمعالجة إطلاق المعادن الثقيلة. أجريت الاختبارات على الرصاص، وأظهروا إزالة ملحوظة من أول 50 دقيقة. تمت دراسة تأثير المعلمات التجريبية المختلفة مثل حجم الجسيمات والكتلة الممتصة والتركيز الأولي ودرجة الحرارة.

وأظهرت النتائج التجريبية أن الامتزاز يؤدي إلى 99.46% وفي درجة حرارة الغرفة (15°C). أظهرت دراسة متساوي الحرارة أن نموذج Langmuir يصف عملية امتصاص الرصاص بالفحم النشط التجاري و الفحم النشط المحضر. **كلمات مفتاحية:** المحلول المائي، التلوث، الامتزاز، المعادن الثقيلة، الرصاص، الفحم النشط التجاري، الفحم النشط المحضر.

### Résumé :

La pollution de la solution aqueuse est un sérieux problème dans le monde. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des solutions aqueuses, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption.

La présente étude consiste à utiliser un adsorbant naturel biodégradable à base de Charbon Actif Commercial et Charbon Actif Préparé dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets des métaux lourds. Les essais ont été réalisés sur le plomb, ils ont montré une élimination remarquable dès les 50 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du plomb et la température a été étudiée.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du plomb sur a atteint 99.46% et à température ambiante (15°C). L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du plomb sur la Charbon Actif Commercial et Charbon Actif Préparé. Ce modèle suggère que l'adsorption des molécules a lieu sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Les isothermes de sorption sont du type L, ce qui indique qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption

**Mots clés :** solution aqueuse ; pollution ; adsorption ; métaux lourds ; plomb ; Charbon Actif Commercial ; Charbon Actif Préparé.

**Abstract:**

Pollution of the aqueous solution is a serious problem in the world. This pollution can cause harmful effects on the environment. In order to reduce the harmful effects of these pollutants, several processes for treating aqueous solutions, in particular physicochemical solutions, are used, in particular the adsorption technique.

The present study consists in using a natural biodegradable adsorbent based on CAC and CAP in a physicochemical adsorption process, to treat heavy metal releases. The tests were conducted on lead, they showed a remarkable elimination from the first 50 minutes. The influence of different experimental parameters such as particle size, adsorbent mass, pH, contact time, initial lead concentration and temperature was studied.

Experimental results showed that lead adsorption to 99.46% and at room temperature (15°C). The isothermal study showed that the langmuir model describes the process of lead adsorption on CAC and CAP.

**Key words** : aqueous solution ; pollution ; adsorption, heavy metals ; lead, CAC, CAP

- 
- [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] **D. Baize**. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. Editions INRA (1997). Paris. France, p408.
- [6] **Alloway, B.J. et Ayres, D.C.**, 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- [7] **Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E.**, 1992. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. Environmental Science and Technology, 26(12): 2316-2323
- [8] **Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C. et Smorong, D.E.**, 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago.
- [9] **A. Klute**. Methods of Soil analysis. Part I: physical and mineralogical methods. 2nd Edition Madison (1986). American Society of Agronomy, p1100.
- [10] **G. Miquel**. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, (2001) p366.
- [11] **P.H. Bourrellet et J. Berthelin**. Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier (1998). Paris p98.
- [12] **L.;Sanità di Toppi and R. Gabbrielli**. Response to cadmium in higher plants, J. Environ. Experimental. Botany. 41 (1999) 105-1300
- [13] **L.;Sanità di Toppi and R. Gabbrielli**. Response to cadmium in higher plants, J. Environ. Experimental. Botany. 41 (1999) 105-130
- [14] **H. Babich and G. Stotzky**. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, Crit. Rev. Microbiol. 8 (1980) 99-145.
- [15] **L.Y Li and R.S Li**. The role of clay minerals and effect of H<sup>+</sup> ions on removal of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soil. Can. J. Geotech/Rev. 37 (2000) 296-307.
- [16] **I. Lamy**. Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols, (2002).

- 
- [17] **J.R. Sanders, S.P McGrath and T.M. Adams.** Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, *J. Sci. Food Agr.* 37 (1986) 961-968.
- [18] **E.K. Giller, E.Witter and P.S. Mcgrath.** Toxicity of heavy metals to micro organisms and microbial processes in agricultural soils, *J. Soil. Biol. Biochem.* 30 (1998)1389-1414.
- [19] **V. Chaignon.** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse: Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement: Système Terre. Université d'Aix-Marseille. France, (2001).
- [20] **S. Deneux-Mustin, S. Roussel-Debet, C. Mustin, P. Henner, C. Munier-Lamy, C. Colle, J.Berthelin, J.Garnier-Laplace et C. Leyval.** Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol, *TEC et DOC* (2003). Paris, p34-54.
- [21] **A.J.M. Baker and P.L Walker.** Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In J. Shaw (Ed.). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*, CRC Press. Boca Raton. Florida, (1990) p155-178.
- [22] **P. Diard,** Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
- [23] **R. Leviel,** *Mémento Technique de l'Eau.* Edition (1989).
- [24] **W. W. Eckenfelder,** *Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc,* Edition (1982).
- [25] **J. Wante,** Métaux Lourds Délicate Epuration, *Belgian Business & Industrie.* Dossier Ecotop. (juin 1995) 87-91.
- [26] **Ch. Oehme,** "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". *Lewatit.* n°6. (1971) 18.
- [27] **Memento technique de l'eau,** Neuvième Edition Tomel, (1989).
- [28] **S. Azzoug,** Dialyse de donnance de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. (1995).
- [29] **J. C. Goudeau,** Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre (1985).

- 
- [30] **K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal**, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 502–507.
- [31] **M. D. Mullen**, D.C. Wolf, F.G. Ferris, T.J. Beveridge, C.A. Flemming, G.W. Bailey, Bacterial sorption of heavy metals, *Applied and Environmental Microbiology*. 55 (1989) 3143-3149.
- [32] **D. Brady, B. Letebele, J.R. Duncan**, P.D. Rose, Bioaccumulation of heavy metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae *Water*. 20 (1994) 213-218.
- [33] **C. L. Brierley**, Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, *J. Geomicrobiol.* 8 (1991) 201-223.
- [34] **E. Guibal, Ch. Roulph**, Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement chargés, *Journal Français d'Hydrologie*. 21 (1990) 229-240.
- [35] **E. Fourest**, 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).
- [36] Direction de la surveillance et de la prévention des risques, Plomb et cadmium. Centre antipoison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [37] **C. Fernandez-Cornudet**, Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude : Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de Doctorat. Institut National d'Agronomie. Paris-Grignon, (2006) p232.
- [38] **F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah**, Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804–1812.
- [39] **Mahan, B.H.**, 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- [40] **Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C.**, 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [41] **Callender, E.**, 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67105.

- 
- [42] **Hem, J.D.**, 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(6): 599-609.
- [43] **Nriagu, J.O.**, 1974. Lead orthophosphates--IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(6): 887-898.
- [44] **Nriagu, J.O.**, 1978. The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, Amsterdam, 1011 pp.
- [45] **Nriagu, J.O.**, 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- [46] **Nriagu, J.O.**, 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224.
- [47] **Fergusson, J.E.**, 1990. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- [48] **Sen A, Heredia N, Senut M-C, Land S, Hollocher K, Lu X, Dereski, MO, Ruden DM.** Héritage épigénétique multigénérationnel chez l'homme: les changements de méthylation de l'ADN associés à l'exposition maternelle au plomb peuvent être transmis aux petits-enfants. *Sci Rep* 2015; 5: 14466.
- [49] **R. Garnier**, Toxicité de plomb et ses dérivés. *E.M.C – toxicologie pathologie* 2 (2005) 6788.
- [50] Groupe de travail « Bâtiment –Santé », Utilisation du plomb en feuilles ou en plaques dans la construction. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, 2003.
- [51] **I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, L. Yahia cherif**, full factorial design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using brewer's yeast (*saccharomyces cerevisiae*). *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 3999–4005.
- [52] **S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji**, Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 19-41.
- [53] **H. Le pape**, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse doctorat, Université de Limoges 2003.
- [54] **V. Dauvalter, S. Rognerudb**, Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River Drainage. *Chemosphere* 42 (200 1) 9-18.