

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:
SERIE:

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

Par

ARRIS Sihem Epouse CHEBIRA

**Etude Expérimentale de l'Élimination des
Polluants Organiques et Inorganiques par
Adsorption sur des Sous Produits de
Céréales**

- Jury -

Mr A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Président
Mr. M. BENCHEIKH – LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
Mr M. OMARI	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr. D. BARKAT	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr M. BOUHELASSA	M.C, Université de Constantine	Examineur

...../...../2008

Dédicace

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à l'âme de mon père, et à deux personnes qui m'ont très chers ; ma mère qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager et mon autre moitié ; mon mari qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

Et je ne pourrai oublier les deux prunelles de mes yeux, mes adorables filles rayhana et raouh qui savaient toujours m'épanouir avec leurs petits sourires. Et enfin je le dédie à toute la famille ARRIS et CHEBIRA, et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail. ;

Je tiens à remercier très sincèrement le Professeur BENCHEIKH LEHOCINE M. de l'université Mentouri de Constantine, mon encadreur et directeur de thèse. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Magister puis du Doctorat. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation post graduée. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée.

Je tiens aussi à remercier le Professeur A.-H. MENIAI, mon enseignant pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury. Je le remercie aussi pour les discussions scientifiques que j'ai eu la chance d'avoir avec lui, à maintes occasions.

Je remercie aussi Messieurs les Professeurs M. OMARI (U.Biskra et D. BARKAT (U.Biskra, pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Dr BOUHELASSA, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, mon enseignant durant les années d'étude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail ;

Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : LA POLLUTION ET LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

1.1 Introduction	4	
1.2 La pollution des eaux		4
1.3 La pollution naturelle		5
1.4 La pollution industrielle	6	
1.5 Les principaux types de polluants		
6		
1.5.1 Les métaux lourds	7	
1.5.1.1 Généralités		7
1.5.1.2 Source d'émission		7
1.5.1.3 Les rejets des métaux lourds dans l'eau	8	
1.5.1.4 La toxicité par les métaux lourds	8	
1.5.1.4.a Le cuivre		10
1.5.1.4.b Le zinc	13	
1.5.1.4.c Le cadmium	16	
1.5.2 Les phénols		20
1.5.2.1 Définition		20

1.5.2.2 Propriétés physiques	20	
1.5.2.3 Spectroscopie UV Visible	21	
1.5.2.4 L'oxydation		22
1.5.2.5 L'acidité	22	
1.5.2.6 Basicité	23	
1.5.2.7 Les risques de pollution de l'environnement	24	
1.5.2.8 Dégradation, produits de décomposition	24	
1.5.2.9 Toxicité par le phénol	25	
1.6 Discussion des différentes méthodes d'épuration des eaux	25	

CHAPITRE 2 : ETUDE DU MECANISME DE RETENTION À L'INTERFACE SOLIDE LIQUIDE

2.1 Introduction	26	
2.2 Origine des charges de surface		26
2.3 Théorie de la double couche et potentiel zêta	26	
2.3.1 Définition de la double couche	26	
2.3.2 Historique des modèles de la double couche électrique	27	
2.3.3 Principe de la théorie de la double couche	27	
2.4 L'Adsorption		30
2.4.1 Types d'adsorption	30	
2.4.2 Les modèles d'adsorption	31	
2.4.2.a Isotherme de Langmuir	32	
2.4.2.b Equation de Gibbs		34
2.4.2.c Isotherme de Freundlich	34	
2.4.3.d Isotherme de Temkin	35	
2.4.2.e Isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller)	36	
2.4.3 Utilisation industrielle de l'adsorption	37	
2.4.4 Les adsorbants		38

CHAPITRE 3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 40

CHAPITRE 4 : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

4.1 Introduction	49	
4.2 Matériaux et produits chimiques	49	
4.2.1 Les supports		49
4.2.2 Les solutions		49
4.2.2.1 Le phénol		49
4.2.2.2 Les métaux lourds		50

4.3 Méthode d'analyse des polluants	50	
4.3.1 Loi de beer-lamber	51	
4.3.2 Validité de la loi de beer-lamber	52	
4.3.3 L'UV		52
4.3.4 L'absorption atomique	56	
4.4 Protocole suivi et détermination des concentrations	59	
4.4.1 Pour le phénol		59
4.4.2 Pour les cations métalliques	59	

CHAPITRE 5 : LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

5.1 Introduction	61	
5.2 Les méthodes quantitatives	61	
5.2.1 L'analyse élémentaire	61	
5.2.1.1 Dosage du carbone et de l'hydrogène	62	
5.2.1.2 Dosage de l'azote (méthode de Dumas 1831) [78]	62	
5.2.2 Résultats de l'analyse élémentaire	62	
5.2.3 La mesure de la surface spécifique (BET)	63	
5.2.3.1 Définition		63
5.2.3.2 Principe	63	
5.2.3.3 Calcul de surface spécifique	64	
5.2.3.4 Réalisation d'une mesure	65	
5.2.4 Les résultats de la BET	67	
5.3 Les méthodes qualitatives	67	
5.3.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)	67	
5.3.1.1 Définition		67
5.3.1.2 Principe	67	
5.3.1.3 Préparation de l'échantillon	68	
5.3.1.4 La métallisation	68	
5.3.2 Résultats obtenus par le microscope électronique à balayage	69	
5.4 Méthodes spectroscopiques	76	
5.4.1 La spectroscopie Infra rouge (IR)	77	
5.4.1.1 Définition		77
5.4.1.2 Principe		77
5.4.1.3 Préparation de l'échantillon		78
5.4.2 Résultats obtenus par IR	78	
5.4.3 Rayon X	80	
5.4.3.1 Définition		80
5.4.3.2 Principe	81	
5.4.3.3 Acquisition et traitement du signal	81	

5.4.3 Résultats obtenus par rayon X	81
-------------------------------------	----

CHAPITRE 6 : RESULTATS ET DISCCUSSION

6.1 Introduction	84
6.2 Le phénol	84
6.2.1 L'effet du temps de contact	85
6.2.2 Etude de la cinétique	86
6.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)	86
6.2.2.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre	87
6.2.2.3 Modèle de la diffusion intra particule	88
6.2.2.4 Modèle d'Elovich	90
6.2.3 L'effet du pH	91
6.2.4 Effet de la concentration initiale	94
6.2.5 Etude de l'équilibre d'adsorption	96
6.2.5.1 L'isotherme de Temkin	98
6.2.5.2 L'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller	99
6.2.6 L'effet de la granulométrie	100
6.2.7 L'effet du rapport solide/liquide	102
6.2.8 La comparaison avec d'autres supports	103
6.3. Les cations métalliques	104
6.3.1 Effet du temps de contact	104
6.3.2 Etude de la cinétique	107
6.3.2.1 La cinétique du Cuivre	107
6.3.2.2 La cinétique du Zinc	109
6.3.2.3 La cinétique du Cadmium	111
6.3.3 L'effet du pH	114
6.3.4 Effet de la concentration initiale	117
6.3.5 L'isotherme d'adsorption	119
6.3.6 Effet du diamètre des grains	123
6.3.7 Effet du rapport solide liquide	125
6.3.8 Comparaison avec d'autres supports	127
6.3.9 Etude de la désorption	129
6.3.10 Etude de la sélectivité	130
6.3.11 Analyse du support	131
6.3.12 Conclusion	132
CONCLUSION GENERALE	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	135

ANNEXES	145
ANNEXE 1 La courbe d'étalonnage du phénol	145
ANNEXE 2 La courbe d'étalonnage du Cuivre	146
ANNEXE3 La courbe d'étalonnage du Zinc	147
ANNEXE 4 La courbe d'étalonnage du Cadmium	148
ANNEXE 5 La forme linéaire du modèle de Langmuir du phénol	149
ANNEXE 6 La forme linéaire du modèle de Freundlich du phénol	150
ANNEXE 7 La fiche de sécurité technique du phénol	151
ANNEXE 8 La fiche de sécurité technique du Cuivre	156
ANNEXE 9 La fiche de sécurité technique du Zinc	159
ANNEXE 10 La fiche de sécurité technique du Cadmium	162

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans [1]. Cette eau est trop salée pour pouvoir être consommée. En effet, l'homme ne boit et n'utilise que de l'eau douce, c à d non salée. L'eau douce, c'est l'eau des glaciers et des banquises. Une eau malheureusement inutilisable à l'état naturel parce que gelée. C'est aussi l'eau des fleuves, des rivières, des lacs et des nappes souterraines. C'est cette eau que l'homme utilise pour boire et s'alimenter. Mais sa quantité disponible ne représente qu'un millionième de l'eau sur terre. Un peu plus des trois-quarts de la réserve d'eau douce de la planète est retenue dans les glaces des régions polaires. Reste donc un tout petit quart avec lequel l'humanité doit satisfaire tous ses besoins en eau.

L'eau de la planète se répartit approximativement de la manière suivante [2] [3] :

Eau salée : 97,2 %

Eaux souterraines : 0,63 %

Glaces polaires: 2,15 %

Eaux de surface (lacs, fleuves, rivières) : 0,02 %

Eau atmosphérique : 0,001 %

Si seuls les produits naturels étaient véhiculés par nos eaux, si divers soient-ils, ils restaient dans le cycle de la vie et tout le mécanisme d'autoépuration s'effectuait normalement. Mais les choses ont bien changé aujourd'hui où notre civilisation technique déverse dans nos précieuses eaux des produits artificiels de toutes sortes, allant des gasoils aux détergents, du chlore à la gamme des produits anti-vie utilisés par l'agriculture. Et cependant on est, avec raison, de plus en plus difficile sur la qualité de l'eau que nécessitent aussi bien les chaudières modernes que la chimie. On doit donc souvent partir d'une eau plus complexe qu'autre fois et en faire une eau bien plus conditionnée qu'hier.

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les virus, les métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Fe,...), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains métaux lourds (Zinc, Cadmium, Cuivre) par adsorption sur support obtenu à partir des sous produits de céréales, où le critère principal du choix de ces derniers repose surtout sur des considérations purement économiques. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution et les différents types de polluants organiques et inorganiques considérés dans cette étude. Le chapitre 2 concerne la théorie du mécanisme d'adsorption et ces différents modèles. Le troisième chapitre est une synthèse bibliographique sur les

différents travaux réalisés. Dans le quatrième chapitre nous présentons la procédure expérimentale suivie ainsi que le matériel utilisé. Nous avons consacré le cinquième chapitre à la caractérisation du support utilisé dans cette étude expérimentale. Le chapitre 6 présente les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

CHAPITRE 1

LA POLLUTION ET LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

CHAPITRE 1

LA POLLUTION ET LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

1.1 Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [4].

1.2 La pollution des eaux

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O₂ dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [5].
- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [6]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [7].
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [8].

Exemple de pollution : pollution journalière par habitant pour 150 à 200 litres d'eau (source : CIEAU)

- MES : 70 à 90 gr.
- Matières organiques : 60 à 70 gr.
- Matières azotées : 15 à 17 gr.
- Phosphore : 4 gr.
- Germes : plusieurs milliards par 100 ml.

1.3 La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [9].

1.4 La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [10].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [11]

1.5 Les principaux types de polluants

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en

particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [12], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [13].

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [14].

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

1.5.1 Les métaux lourds

1.5.1.1 Généralités

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³ [15]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

1.5.1.2 Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, La circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc [16].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physico-chimiques, la concentration-évaporation. Mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement. En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles.

Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

- (-) : Pas d'effet
 (*) : Peu d'effet
 (**) : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur
 (***) : Excellent

Tableau 1.2 : Normes françaises pour la qualité de l'eau potable-Decret N° 89-3 du 3 janvier 1989

Composés toxiques	Concentration Maximum	Rejet industriel
Mercure	1µg/l	-
Argent	10µg/l	-
Plomb	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5µg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr 6)
Cobalt	-	-

1.5.1.4.a Le cuivre

a .1 Introduction

Élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [19].

a .2 Les propriétés chimiques [20]

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.3 Propriétés chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.9
Masse volumique	8.9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

Rayon atomique (Van Der Waals)	0.128nm
Rayon ionique	0.096nm (+1) ; 0.069(+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743.5 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	1946kJ/mol
Potentiel standard	+0.522V (Cu ⁺ / Cu) ; +0.345V (Cu ⁺² /Cu)
Découverte	Connu dès la préhistoire



Figure 1.1 Aspect du cuivre

a .3 Effet sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en [plomb](#) sont exposés à des niveaux de

cuvres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent.

Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours [21].

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

Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent [22].

a .4 Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes

leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

1.5.1.4.b Le zinc

b .1 Introduction

Le zinc est un [métal](#), moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinke en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

La principale utilisation du zinc est la [galvanisation](#) des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le [laiton](#), alliage de cuivre et de zinc et le [bronze](#), alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ...) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le [sulfure](#) de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

b .2 Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous [20]:

Tableau 1.3 Propriétés chimiques du Zinc

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.138nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V
Découverte	Connu dès l'antiquité



Figure 1.2 Aspect du Zinc

b .3 Effet dur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevé lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [23]. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposé par le sang ou la consommation de lait.

b .4 Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [24].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

1.5.1.4.c Le cadmium

c.1 Introduction

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl₂), le bromure (CdBr₂) et le sulfate (CdSO₄). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990.

c.2 Les propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du [zinc](#). L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'[acide nitrique](#) dilué et dans les acides [chlorhydrique](#) et [sulfurique](#) concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de 112,4 g/mol [20].

Tableau 1.5 Les propriétés chimiques du Cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321°C

Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.154nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Isotopes	
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes



Figure 1.3 Aspect du Cadmium

c.3 Effet sur la santé

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du [zinc](#). Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du [zinc](#), du [plomb](#) et du [cuivre](#). On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium [25].

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans

l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants
- Fracture des os
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité
- Problèmes au système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer

c.4 Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de [zinc](#), des engrais bio-industriels.

Du [calcium](#) peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du

sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol [26].

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

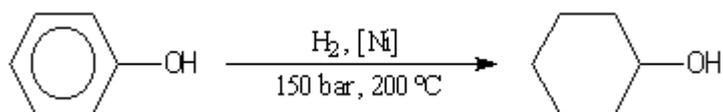
Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

1.5.2 Les phénols

1.5.2.1 Définition

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [27].

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (Lister 1867). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6.



A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Hock). Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Ce procédé particulièrement avantageux illustre une des caractéristiques de la chimie industrielle moderne

1.5.2.2 Propriétés physiques :

1.5.2.2.a Structure de la molécule du phénol

L'énergie de résonance évaluée grâce à la réaction d'hydrogénation vaut 167 kJ.mol^{-1} . Elle est donc plus élevée que pour le benzène (150 kJ.mol^{-1}). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale. Cette participation à la délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de la longueur de la liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexane.

1.5.2.2.b Constantes physiques

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui-même est un solide à la température ordinaire.

Tableau 1.6 : Les constantes physiques du phénol

TF (°C)	TE (°C)	s/H ₂ O (g.L ⁻¹) (20 °C)	m (D)
41	181	93	1,59 (Ph vers OH)

La miscibilité avec l'eau dépend beaucoup de la température. Elle est totale si $T > 63^{\circ}\text{C}$

1.5.2.3 Spectroscopie UV Visible

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet *bathochrome* (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et *hyperchrome* (renforcement de l'intensité de l'absorption).

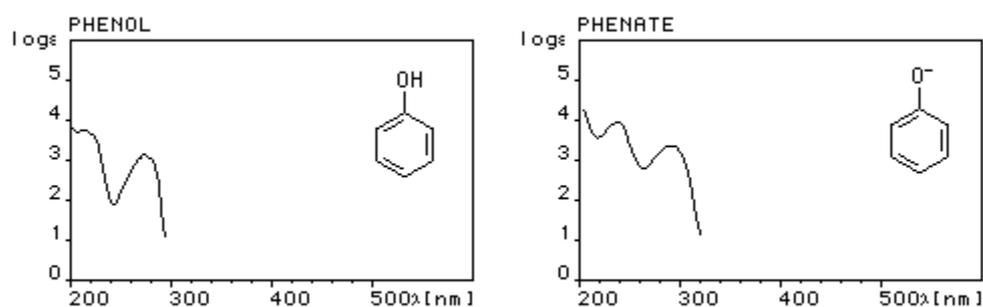
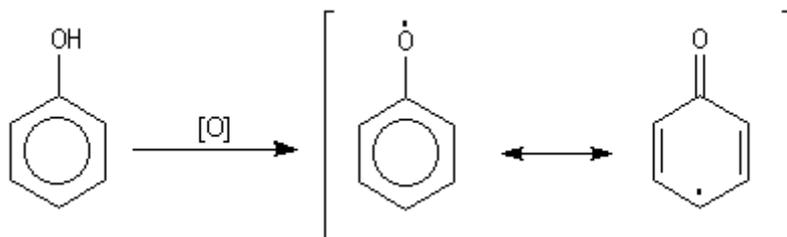


Figure 1.4 Spectre UV du phénol

Le nitrophénol possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. Il absorbe dans l'ultraviolet et il est incolore. Par addition de soude il est transformé quantitativement en sa base conjuguée : l'ion nitrophénolate qui absorbe dans le visible à $\lambda_m \approx 400$ nm et qui possède une couleur jaune. De ce fait, le système nitrophénol - ion nitrophénolate est utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

1.5.2.4 L'oxydation

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe^{3+} , O_2 , etc. symbolisés par [O]. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyes relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [28].

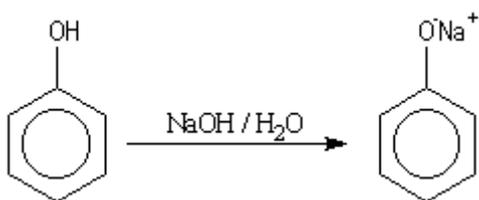


1.5.2.5 L'acidité

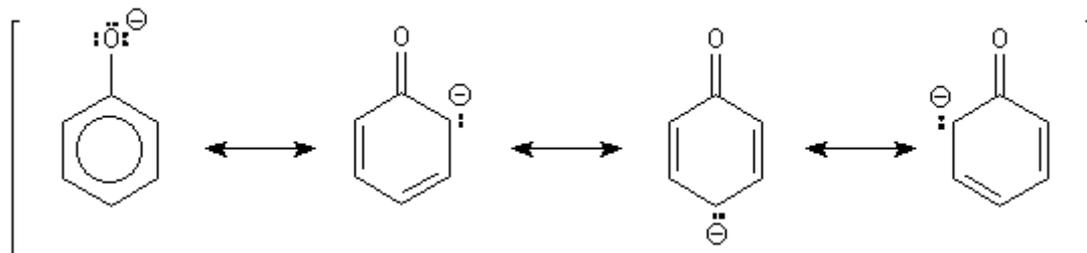
Comparons les pK_a des couples phénol/phénolate et cyclohexanol/cyclohexanolate :

Couple	PhOH/PhO ⁻	CyOH/CyO ⁻
pK_a	9,9	18

Le phénol est donc environ cent millions de fois plus acide que le cyclohexanol. Il est déprotoné de façon quantitative par la soude ($pK_{OH^-/H_2O} = 14$) pour donner une solution de phénolate de sodium.

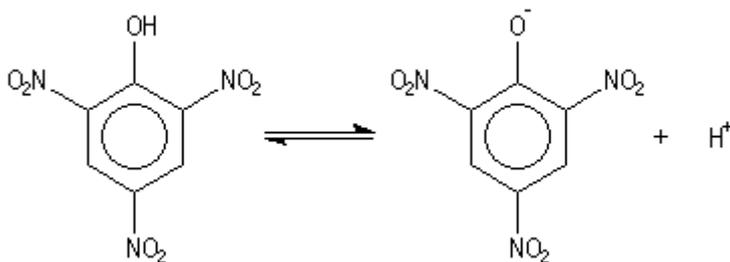


D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. On peut rendre compte de cette propriété en écrivant les formes mésomères suivantes :



Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle.

Le 2, 4, 6-trinitrophénol est un acide quasiment fort pour lequel le pK_a du couple vaut 0,8. Son nom d'acide picrique témoigne de cette propriété.



Classiquement, on interprète l'accroissement de stabilité de la base conjuguée par la résonance du doublet non liant de l'oxygène avec le cycle aromatique substitué par les groupes nitro attracteurs inductifs et mésomères.

Puisqu'il s'agit d'acidité relative à un solvant donné en l'occurrence l'eau et non d'acidité en phase gazeuse, il faut faire attention que la solvation joue ici un rôle très important et il faut tenir compte de la solvation différente de l'acide et de sa base conjuguée.

1.5.2.6 Basicité

Les

phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools : $pK_a(\text{PhO}^+\text{H}_2/\text{PhOH}) = -7$. On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet.

1.5.2.7 Les risques de pollution de l'environnement

Les

phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

1.5.2.7.a Le milieu aquatique

Le

phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

1.5.2.7.b Atmosphère

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

1.5.2.7c Sols

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

1.5.2.8 Dégradation, produits de décomposition

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une

accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique). Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le 'pentachlorophénol' est le plus toxique des chlorophénols, et le tri nitrophénol (acide picrique) le plus toxique des nitrophénols.

Les métabolites des phénols peuvent également être très toxiques: la combustion incomplète de 2,4,5-trichlorophénol peut donner naissance à la dioxine TCDD. En règle générale, la dégradation biologique entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de quinone et d'acide dicarboxylique, puis d'acide acétique et de CO₂. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique.

1.5.2.9 Toxicité par le phénol

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte [29]. Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort.. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale [31].

1.6 Discussion des différentes méthodes d'épuration des eaux

La pollution de l'eau d'une nappe par une substance indésirable provoque de simples nuisances: l'eau est rendue impropre pour certaines utilisations (eau potable, eau agricole, eau industrielle), sans qu'il y ait un réel danger pour la santé. C'est par exemple, la plupart du temps, le cas des pollutions par hydrocarbures ; le seuil de détection à l'odeur et au goût est si faible que l'eau est impropre à la consommation bien avant que des doses préjudiciables ne soient ingérées.

En revanche, certaines substances dissoutes dans l'eau peuvent être peu sensibles et comporter un risque pour la santé. Fort heureusement les analyses de contrôle sur les exploitations d'eau potable sont, le plus souvent, suffisamment nombreuses et fréquentes pour que ce risque soit très faible.

Les procédés de décontamination des nappes polluées font appel à des voies physiques, chimiques et biologiques.

Les voies physiques comprennent le pompage de l'eau, l'écémage du polluant surnageant, la ventilation par bullage dans la nappe, la filtration par membrane, et l'adsorption.

Les voies chimiques font appel aux réactions d'oxydation par O_3 , H_2O_2 (avec U.V.) [32] [33] ou de réduction par le Fer.

Les voies biologiques utilisent l'action des microorganismes du sol dont l'activité est stimulée par adjonction de nutriments et de dioxygène.

Ces différentes voies sont généralement associées.

CHAPITRE 2

ETUDE DU MECANISME DE RETENTION À L'INTERFACE SOLIDE LIQUIDE

CHAPITRE 2

ETUDE DU MECANISME DE RETENTION À L'INTERFACE SOLIDE LIQUIDE

2.1 Introduction

La compréhension des phénomènes d'interactions à l'interface solide-liquide passe par une approche pluridisciplinaire. L'analyse de l'isotherme d'adsorption, qu'elle soit obtenue par la méthode dynamique (la chromatographie liquide inverse) ou statique (en batch), doit être accompagnée par l'étude de l'environnement chimique de la molécule adsorbée et de l'organisation des couches.

2.2 Origine des charges de surface

Souvent, lorsqu'un [liquide](#) est en contact avec une surface, celle-ci se charge, à cause de la dissociation des molécules de surface. Ainsi, pour une surface de [silice](#), contenant des groupements silanols SiOH, des [protons](#) H^+ peuvent être libérés, laissant des SiO^- sur la surface. Cette dissociation dépend des espèces présentes dans la solution, de son [pH](#), etc. Typiquement, pour de l'eau sur de la silice, l'[ionisation](#) de surface donne naissance à une charge négative tous les $16nm^2$ environ qu'on appelle charge primaire [34].

2.3 Théorie de la double couche et potentiel zêta

2.3.1 Définition de la double couche

La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du [potentiel électrique](#) aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des [colloïdes](#) et des surfaces en contact avec des [solutions](#) [34,35].

2.3.2 Historique des modèles de la double couche électrique

Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à [Helmholtz \(1879\)](#). Mathématiquement, il a simplement assimilé la double couche à un [condensateur](#), en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'[ions](#) est [adsorbée](#) à la surface.

Plus tard, [Gouy](#) et [Chapman](#) ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, liée à l'agitation thermique. Ils l'ont publiée à trois ans d'intervalle, respectivement en [1910](#) et [1913](#). Dans ce modèle étendu, le potentiel de surface décroît de façon [exponentielle](#) à cause d'une couche de contre-ions de la solution, adsorbés à la surface.

Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-[Stern](#), qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman [36]. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

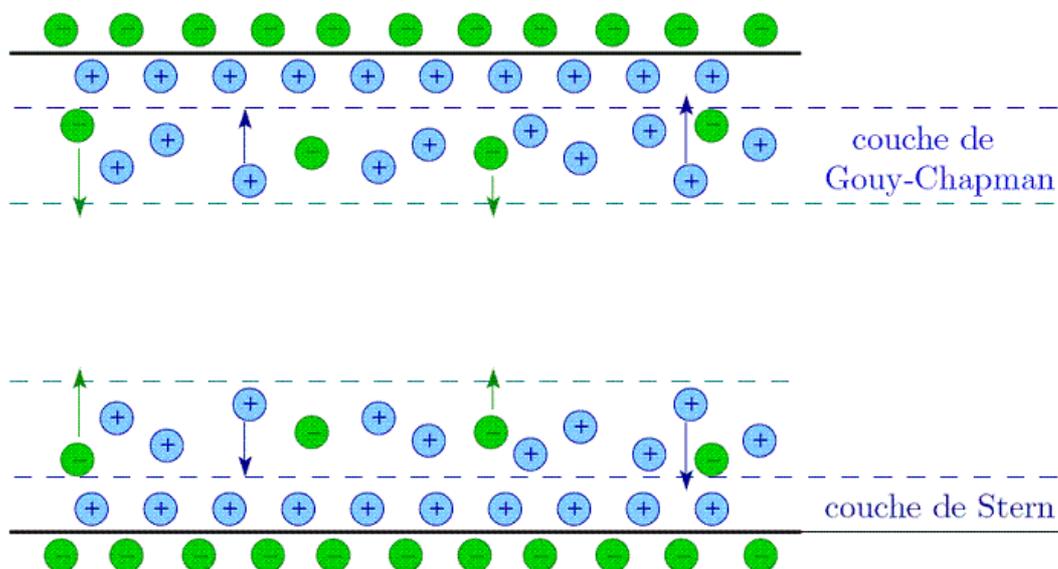


Figure 2.1 Représentation graphique de la théorie de la double couche

2.3.3 Principe de la théorie de la double couche

Les charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, lesquels adhèrent fortement à la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs [37].

Comme il est montré sur la figure 3.4, on peut dire, qu'aux bords d'une particule chargée, les charges électriques (portées par des ions) se répartissent en deux couches, et on rencontre donc, dans l'ordre [38,34,35] :

- La particule, souvent chargée négativement dans la nature.
- Une couche fixe (liée) d'ions de signe contraire (couche de STERN).
- Une couche diffuse, de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY).

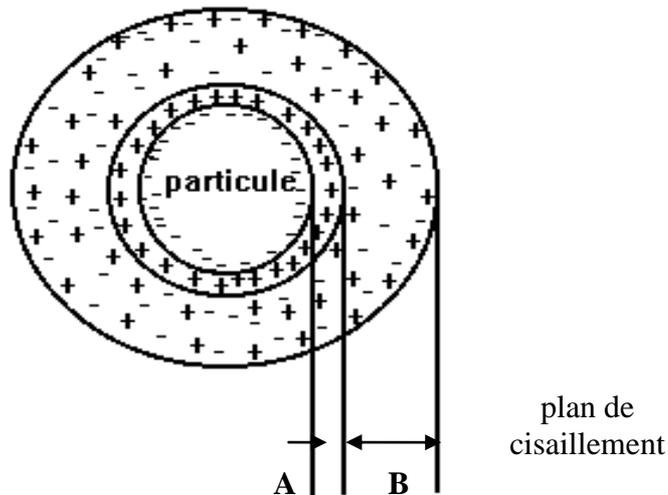


Figure 2.2 Double couche d'une particule

Les ions qui adhèrent fortement à la particule et se déplacent avec elle forment la couche liée, alors que les ions qui y adhèrent faiblement constituent la couche diffuse: il y a donc un gradient électrostatique entre la particule et la solution. La figure.3.5 illustre graphiquement la variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la surface de la particule [38].

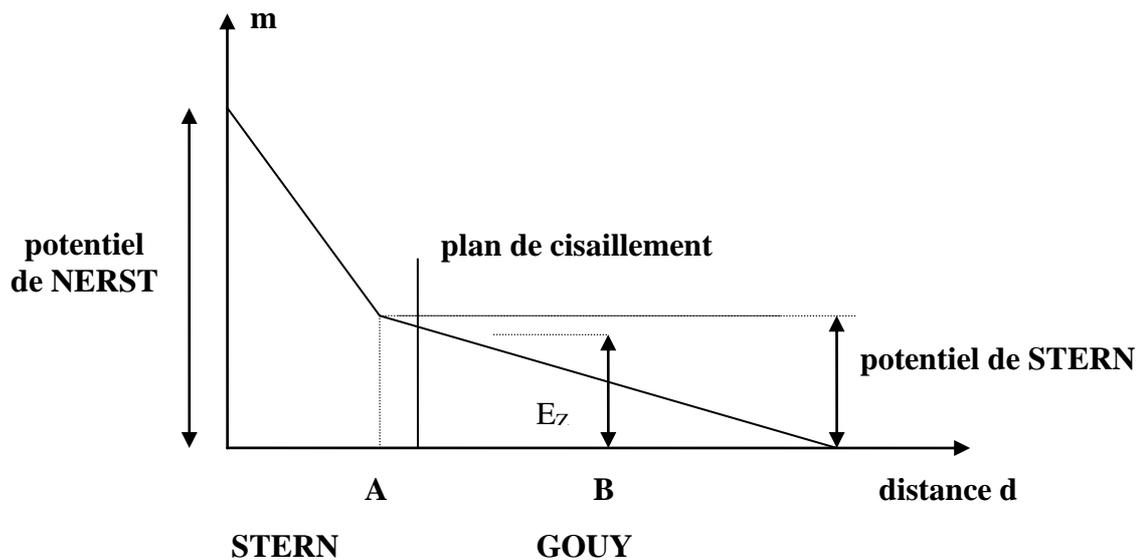


Figure 2.3 Variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la particule

Dans la couche fixe de STERN (Figure 3.5), le potentiel décroît linéairement, puisque les ions y sont empilés uniformément. Dans la couche diffuse de GOUY, la décroissance du potentiel suit la loi de poisson. Et à la limite entre les deux couches règne le potentiel de STERN [39,35].

Le plan de cisaillement est la limite entre la partie de la solution qui se déplace avec la particule et la partie de la solution qui se déplace indépendamment de la particule. Pour une particule hydrophobe, il est situé à la limite de la couche d'eau liée à la particule, alors que pour une particule hydrophile, il est situé à la limite extérieure de la couche d'eau liée à la particule. Le potentiel électrostatique mesuré au plan de cisaillement est appelé potentiel zêta (E_z), pour une particule hydrophobe, ce potentiel est de l'ordre de 50 à 100mV [37]. Le potentiel zêta est responsable du comportement électrostatique des particules.

Le potentiel électrostatique est par ailleurs influencé par la force ionique de l'eau. On a remarqué qu'une augmentation de la force ionique avait pour effet de comprimer la couche diffuse vers la particule. Dans ce cas, le potentiel électrostatique chute plus rapidement, ce qui réduit le potentiel zêta des particules hydrophobes.

Les suspensions de particules de faible dimension sont généralement stables, et cette stabilité est due à des forces de répulsion électrostatique. Cependant, il existe également des

forces d'attraction entre particules. On peut représenter ainsi les forces d'attraction et de répulsion s'exerçant à la distance L du plan de la particule :

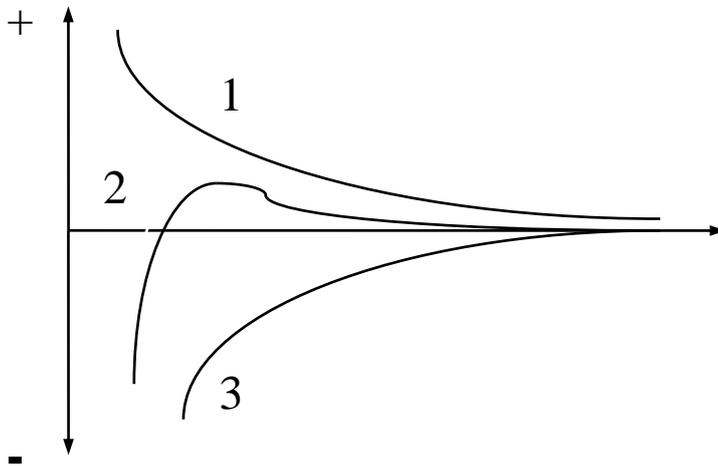


Figure2.4 -1. Répulsion-2. Résultante-3. Attraction moléculaire.

2.4 L'Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [40]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention

2.4.1 Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

2.4.1.a L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

2.4.1.b L'adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée.

A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé [41]:

- | | |
|-------------------------|--|
| - Liquéfaction normale. | $\Delta H = -1361 \text{ Kcal / Kmole}$ |
| - Adsorption physique | $\Delta H = -2000 \text{ Kcal / Kmole}$ |
| - Adsorption chimique | $\Delta H = -35000 \text{ Kcal / Kmole}$ |

2.4.2 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

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

2.4.2.a Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (2.1) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.2)$$

2.4.2.b Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (2.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K^2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.4)$$

2.4.2.c Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} \quad (2.5)$$

Où :

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2})

La courbe de ce modèle présente une multilinéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticule (adsorption graduelle). La troisième un plateau qui correspond à l'équilibre.

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

2.4.2.d Modèle d'Elkovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.6)$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimiosorption en (g/mg)

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention. Mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

2.4.3 Les modèles d'isothermes d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous la quelle elle a lieu [42, 41,38]. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme *isothermes*.

Soit :

$$\frac{X}{m} = f(c) \quad (2.7)$$

x masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

m masse d'adsorbant (g) ;

x/m concentration dans la phase solide (mg/g) ;

c concentration dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes.

2.4.3.a Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante [43,40]

$$\frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} \quad (2.8)$$

C'est un modèle conceptuel: on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface totale S .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Chacun de ses sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée par le charbon activé;
- Chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution (Une énergie d'adsorption constante);
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.(l'absence d'interaction entre molécules absorbées).

La portion restée libre vaut $(1 - \alpha)S$. La vitesse d'adsorption sera proportionnelle à la concentration c et à la surface libre $(1 - \alpha)S$. D'autre part, la vitesse de désorption sera proportionnelle à la surface occupée αS .

A l'équilibre on a, puisque x/m est proportionnel à α :

$$Kc(1 - \alpha)S = K' \alpha S \quad (2.9)$$

d'où on tire

$$\alpha = \frac{Kc}{K + Kc} \quad \text{et en fin} \quad \frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} \quad (2.10)$$

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai. L'équation est linéarisable par $1/c$ vs m/x . On voit que si $c \rightarrow \infty$, alors $m/x \rightarrow b/a$: c'est la saturation. Donc on peut l'écrire sous sa forme linéaire :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC} \quad (2.11)$$

On a compilé de nombreuses isothermes de *Langmuir* et constaté qu'ils présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation (**figure 2.12**).

Type S

Indique une adsorption *verticale* de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine).

Type L

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

Type H

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une *haute affinité*, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C

Ligne droite. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (*partage constant*). Concerne des molécules *flexibles* pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seul l'isotherme de Langmuir a pu être généralisé au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés.

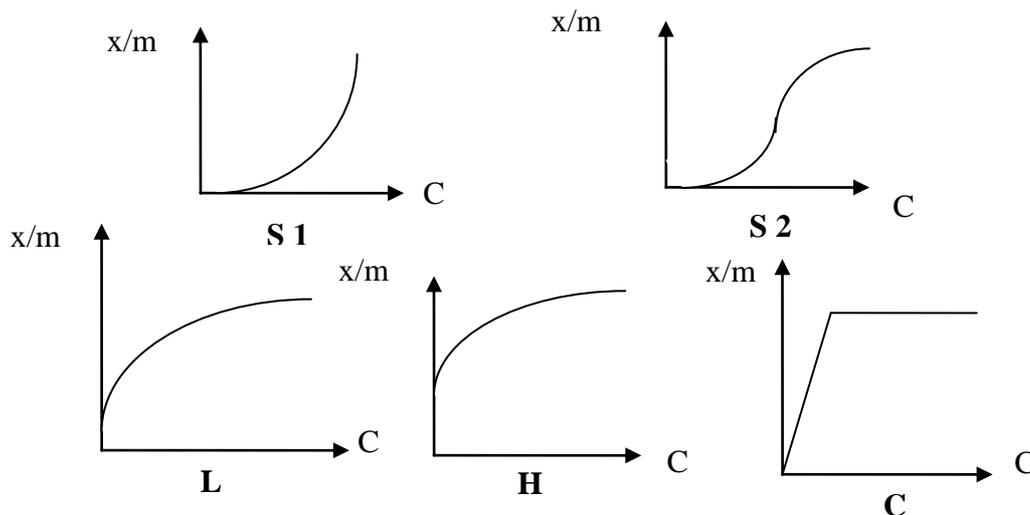


Figure 2.12 Typologie des isothermes

3.4.3.b Equation de Gibbs

La formule est obtenue par un raisonnement thermodynamique, en partant du fait que σ est justement l'énergie accumulée en surface et conditionne la force d'adsorption.

Pour l'eau à 20⁰ C, $\sigma = -73.05$ dyn/cm [38].

$$\Gamma = -K \frac{c}{RT} * \frac{d\sigma}{dc} \quad (2.13)$$

Un liquide tend toujours à réduire son énergie libre de surface, en développant la tension superficielle σ , qui manifeste les forces non compensées aux interfaces. Un soluté qui diminue σ sera expulsé du liquide et se concentrera aux interfaces : le solvant a plus d'affinité pour lui même que pour les molécules de soluté, et il y a adsorption positive (et réciproquement). Un soluté peut être "rejeté" par l'eau (hydrophobe), "attiré" par le charbon, ou les deux.

Γ est l'excès (positif ou négatif) de substance dissoute fixée par unité de surface. La surface sera enrichie ou appauvrie selon que $\frac{d\sigma}{dc}$ est positif ou négatif (par exemple dans le cas des détergents).

Par extension, on peut appliquer la formule à des solides, en supposant qu'ils ont aussi une σ .

Comme celle-ci n'est pas souvent connue, la formule n'est pas pratique.

2.4.3.c Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [44,43,41], présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K.C^n \quad (2.14)$$

Où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{Log} K + \frac{1}{n} \text{Log} C \quad (2.15)$$

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

2.4.3.d Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Le domaine de validité de cette isotherme exclut les faibles et forts recouvrements (ce qui est apparent dans l'expression (2.9) (q : est aberrant à C nulle et il n'y a pas de limite égale à l'unité de q quand C croît). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant

Dans des conditions intermédiaires de recouvrement (ni très faible ni total), on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables, aux plus grandes chaleurs d'adsorption et inversement, le recouvrement soit très faible pour les sites les moins favorables. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.16)$$

Où :

$RT/b = B$ (constante de Temkin)

2.4.2.e Isotherme BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Ce modèle plus récent admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration c_s de saturation. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K(C/C_0)}{(1-\frac{C}{C_0})[1+(K-1)\frac{C}{C_0}]} \quad (2.17)$$

Où :

q : la capacité de rétention au temps t ;

q_m : la capacité de rétention monomoléculaire ;

C : la concentration au temps t

C_0 : la concentration initiale ;

K : La constante d'adsorption

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci dessous:

$$\frac{C}{q(C_0-C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C}{C_0} \right] \quad (2.18)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

En conclusion, LANGMUIR repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. FREUNDLICH est fort proche de LANGMUIR aux concentrations moyennes, et est commode pour étudier le charbon actif. Les trois principaux modèles sont linéarisable en construisant un graphique aux dimensions appropriées [45].

Tableau 2.1 Les isothermes d'adsorption

Isotherme	Ordonnée	Abscisse
Langmuir	m/x	$1/c$
Freundlich	$\log (x/m)$	$\log c$
BET	$c / (c_s - c) / m$	c / c_s
Temkin	q	$\ln C_e$

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique.

2.4.3 Utilisation industrielle de l'adsorption

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

2.4.3.a Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbant est par nature intermittent et doit comporter deux phases [38] :

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne: point de rupture ou point de fuite.
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

A titre d'exemple, on peut citer:

- Le stockage des gaz permanents;
- Fractionnement des mélanges gazeux;
- La récupération des solvants;
- Dessiccation des gaz;
- La purification de l'hydrogène.

2.4.3.b Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels.

2.4.4 Les adsorbants

2.4.4.a Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;
- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

2.4.4.b Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont [6]:

- les Argiles et terre décolorantes
- les Gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Les Charbon actifs
- Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os)

2.4.4.c Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne ;
- fraction de vide externe ϵ correspondant à un garnissage en vrac
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Le tableau suivant résume les propriétés de quelques adsorbants [46].

Tableau 2.2. Propriétés physiques de quelques adsorbants.

Nature	Porosité interne (%)	Degré de vide externe (%)	masse volumique (g/cm^3)	Surface spécifique (m^2/g)
Alumine activée	30-40	40-50	0.72-0.88	200-300
Tamis moléculaire	45-55	35	0.65-0.70	600-700
Charbons actifs	55-75	35-40	0.16-0.48	600-1400
Silicagel	70	40	0.40	320

CHAPITRE 3

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 3

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

3.1 Introduction

On a essayé dans cette étude bibliographique de revoir les recherches établies concernant ce domaine, où on a essayé de se concentrer sur les résultats les plus importants et ayant trait à notre étude. Dans la majorité des cas l'objectif est aussi d'explorer ou de tester de différents supports obtenus à partir de certains matériaux peu coûteux et largement disponibles.

Dans ce qui suit, on se propose de revoir et discuter sommairement ceux considérés comme les plus importants.

Par exemple dans [47], le charbon brut a été obtenu à partir des grains qui ont été criblés et réduits à des dimensions qui varient entre 0.17 et 3 mm de diamètre, ce matériau à l'état secondaire a été brûlé dans des tubes en quartz à des températures très élevées 873-973°K avec l'exclusion de l'air. Après la carbonisation, le charbon a été collecté dans un dessiccateur afin de garder une température constante de 293°K. L'air surfacique a été mesuré par la méthode du "Quantachrome Monosorb Direct Surface Analyser" en utilisant la technique d'adsorption du nitrogène et la valeur obtenue était supérieur à la moitié de celle obtenue par le carbone activé préparé à partir des coquilles des amandes et des noix. La distribution des pores avait un diamètre supérieur à 6.7nm.

La composition élémentaire du charbon brut utilisé est exprimée en pourcentage massique dans le tableau 3.2, utilisant d'autres valeurs publiées.

Tableau 3.1 Composition chimique du charbon brut et le carbone actif produit à partir de différents matériaux

	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>O (%)</i>
Cette étude	67.2	5.78	3.03	11.6
Etude précédente				
A	93.2	1.41	0.9	3.99
C	94.1	1.31	0.95	4.06
L	92.3	1.71	0.75	4.56

A : noyau d'abricot, C : coquilles de noix de coco, L : lignite.

On remarque que pour tout type de support le carbone a le plus grand pourcentage et le nitrogène le plus bas. L'eau étudiée dans cette étude avait la composition ou les caractéristiques qui sont mentionnés dans le tableau des résultats expérimentaux. La cinétique d'adsorption du Cu^{2+} montre que l'équilibre entre les deux phases solide et liquide est atteint avant les 60minutes.

On remarque aussi que la cinétique d'adsorption suit initialement une période rapide et par la suite une période lente.

La première période peut être le résultat d'une disponibilité de surface spécifique découverte de l'adsorbant- il est bien connu que la cinétique d'adsorption dépend de la surface spécifique de l'adsorbant-

L'équilibre entre le charbon et la solution à traiter a été examiné. L'isotherme d'adsorption des ions de cuivre dans ce charbon suit le type 2 de la classification de Gile car l'adsorption devient plus facile lors que la concentration augmente.

Tableau 3.2 Concentration en métaux dans l'eau usée

Ions métalliques	Cu^{+2}	Pb^{+2}	Fe^{+2}
Concentration (mg/dm⁺³)	0.8501	0.500	0.222

Dans [48] : l'adsorption du Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} et Cd^{+2} dans des solution aqueuses à 293°K à l'aide du carbone activé obtenu à partir de différent matériaux brut (noyaux d'abricot, des coquilles de noix de coco et du charbon de la lignite) a été étudié

Un grand nombre de personnes en Bulgarie et autres pays sont empoisonnés par un excès de métaux dans les eaux fournies par la municipalité, les métaux (Zn, Cu, Pb, Cd,...etc), ont un effet nuisible sur la physiologie humaine et sur d'autres systèmes biologique. Quand ils se trouvent au dessus de leurs niveaux de tolérances.

Cette recherche a établie que le carbone activé peut être obtenu à partir de différents dérivés agricoles fournis par les sociétés de la production de conserves de fruits. Dans ce but il a été développé une simple méthode : pyrolyse en présence de la vapeur d'eau (PPWV) " Pyrolyse in the presence of water vapour " qui diffère du traditionnel procédé pour la production du carbone activé dans lequel la carbonisation du matériau initial est suivie par une haute température d'activation 1173-1273°K.

La capacité d'adsorption du carbone pour les ions de cuivre, plomb, zinc et du cadmium a été déterminé en additionnant 0.25g de l'échantillon à 100cm³ de la solution aqueuse du nitrate des métaux précédents à 293°K. La concentration d'équilibre des ions dans la solution a été atteinte après 24h de contact, la concentration initiale et d'équilibre des ions dans la solution ont été déterminés par l'absorption atomique spectrophotométrie

L'effet du pH sur le taux d'adsorption a aussi était recherché avec des solutions aux concentrations suivantes : Cu⁺²:2.8.10⁻²M, Pb⁺²:1.0.10⁻⁴M,Zn⁺²:3.810⁻⁸M, Cd⁺²:2.1.10⁻⁵M.

Les résultats obtenus indiquent que tout les carbones activés montrent une capacité à adsorber les ions métalliques à partir de solutions aqueuses avec une augmentation de la capacité dans l'ordre Cd⁺²<Zn⁺²<Cu⁺² <Pb⁺². L'adsorption des ions métalliques est négligeable à de faibles valeurs de pH et augmente considérablement quand le pH est entre 3 et 4. La présence d'autres ions dans la solution diminue l'adsorption de chacun d'eux.

Dans [49] : ils ont utilisé la bentonite comme adsorbant. Ils ont utilisé des solutions aqueuses de 300mg/l de Zinc à pH 4.5. Les isothermes d'équilibre sont obtenues en mettant en contact 100cm³ de la solution avec un rapport qui varie de 0.01 à 1g de bentonite naturelle. Plusieurs facteurs ont été étudiés tels que ; la vitesse d'agitation, le rapport solide /liquide, la température, la granulométrie et la concentration initiale.

Les résultats obtenus ont montrés que, les isothermes d'équilibre d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle sont bien décrites par le modèle de Langmuir et freundlich. L'adsorption est de nature physique. La capacité maximum de la couche monomoléculaire est donnée par le modèle de Langmuir, et elle est de 52.91mg/l à 20°C. Le taux d'adsorption est, considérable pour les basses températures ainsi que pour une faible granulométrie. Par contre,

il est proportionnel aux valeurs élevées de la concentration initiale et du rapport solide/liquide.

Dans [50], les cendres volantes ont été broyées pour obtenir les diamètres 150, 100 et 45 μm , ces différentes fractions de cendres volantes ont été brûlées dans un four électrique pendant deux heures et mis dans un dessiccateur pour l'utilisation. La réaction d'adsorption fut exécuter avec l'agitation de 1g de la fraction des cendres volantes désirée avec 25cm³ d'une solution aqueuse de différents phénols à différentes concentrations (500, 350 et 250 mg /dm³), températures (30, 40 et 50°C) et pH (2, 4, 6, 8 et 10) dans des bouteilles séparatives incubatrices une vitesse constantes de 65-70 tr/mn fut maintenue (vitesse choisie pour reproduire dans le laboratoire une condition similaire à celle présenté dans les systèmes d'eau naturelle).

Les cendres volantes retenues dans le tamis N°100 ont été imprégnées avec 0.1M d'une solution de nitrate d'aluminium et 0.1M d'une solution de chlorite ferrique, l'imprégnation a été utilisée pour cette fraction (N°100) précisément car elle a une haute distribution des particules.

Les échantillons imprègnent de Al³⁺ et Fe³⁺ sont notés IFAAl et IFAFe respectivement.

Les effets de la granulométrie, l'imprégnation avec les ions Al³⁺ et Fe³⁺, le pH, la température et la concentration du soluté en les deux phénols : o-crésol et le p-notrophénol ont été établis :

Effet de la granulométrie

Les expériences ont été effectuées à une température, pH et concentration constantes : 30°C, 6.5 et 500mg/dm³ respectivement. L'adsorption augmente avec la diminution du diamètre des grains, donc entre 150, 100 et 45 μm la meilleure performance est pour le diamètre 45 μm . On remarque aussi que la rétention du p-nitrophénol est deux fois meilleure que celle de l'o-crésol.

Effet de l'imprégnation avec Al³⁺ et Fe³⁺

Ces expériences ont été menées dans les mêmes conditions expérimentales précédentes (température 30°C, pH 6.5 et concentration 500mg/dm³) avec la fraction de grain de 150µm.

On remarque que la capacité d'adsorption croît avec l'imprégnation et de l'imprégnation avec les ions de fer à celle avec les ions d'aluminium avec toujours une rétention doublement plus grande pour le p-nitrophénol par rapport à celle de l'o-crésol.

Effet de la température

Pour déterminer laquelle des trois températures expérimentales (30, 40, et 50°C) celle qui permet la meilleure adsorption des phénols tous les autres paramètres ont été fixés tel que la concentration 500mg : dm³, le pH 6.5 et la taille des grains 150µm. Ce qui a été observé c'est que la température de 30°C est la meilleure puis viennent successivement 40 et 50°C le p-nitrophénol est deux fois plus retenu.

Effet de la concentration de l'adsorbât

Les expériences ont été effectuées à pH, granulométrie et température constantes 6.5, 150µm et 30°C respectivement. Les concentrations des adsorbats sont 500mg/l, 350mg/l et 250mg/l.

On a remarqué que la rétention des phénols a augmenté avec la concentration et encore deux fois meilleure pour le p-nitrophénol par rapport à l'o-crésol.

Dans [51], D. Robert et al précisent et discutent les isothermes d'adsorption dans la phase aqueuse de divers composés phénoliques substitués et de diacides organiques, et ils caractérisent les adsorbants sur TiO₂ en utilisant la spectroscopie infrarouge dans le mode diffus de réflectivité (DÉRIVE). L'adsorption des acides organiques ou des phénols procède par l'intermédiaire de la sorption chimique par formation de carboxylate et de phénolate, respectivement [52-53]. Il faut ajouter que la chemisorption des diacides est très rapide et l'équilibre est atteint généralement après quelques minutes [54]. Les phénols sont mal adsorbés et mènent aux adsorbants de Ti-phénolate.

D'autres diacides sont rapidement adsorbés mais certains sites restent inaccessibles. Les isothermes observées à multi site sont dues au réarrangement complexe de la surface. Les

isothermes d'adsorption de tous les composés ont été déterminées expérimentalement. Dans le cas des phénols, à de basses concentrations, l'isotherme suit l'équation de langmuir. L'augmentation de la concentration mène à une situation complexe et l'adsorption à multicouche doit être appelée comme suggéré par plusieurs auteurs [55, 53, 56]. L'adsorption des composés phénoliques dépend de plusieurs paramètres et les effets inductifs ou mésomériques seuls des substituant, ne peuvent pas expliquer les mécanismes complexes. D'autres paramètres doivent être pris en considération comme la géométrie des molécules adsorbées.

Dans [57] Rengaraj et al s'intéressent à la dépollution de l'eau usée en utilisant un charbon préparé à partir des palm seed coat.

Des études d'adsorption pour la récupération de phénol du soluté vers le carbone activé de palm seed coat (PSCC) ont été effectuées en variant certains paramètres expérimentaux tels que : le temps de contact, la concentration en phénol, la dose de l'adsorbant et le pH. L'équilibre de l'adsorption a été atteint avant 3 heures de temps de contact, pour des concentrations phénoliques 10-60mg/l. La cinétique de l'adsorption obéit à une équation du premier ordre. Le pourcentage de récupération demeure constant pour un pH compris entre 4 et 9 et pour une concentration phénolique de 25 mg/l. Les données d'équilibre ont pu être bien décrites par l'équation d'isotherme de freundlich. L'adsorption du phénol sur PSCC suit les lois de diffusion de film. Une étude comparative avec un charbon actif commercial a prouvé que PSCC est deux fois plus efficace que le charbon actif commercial. Les études ont prouvé que le carbone d'écale du grain de paume peut être employé comme matériel efficace d'adsorbant pour la récupération des composés phénoliques de l'eau et de l'eau usée.

Préparation de charbon actif :

Charbon actif d'écale du grain de paume (le flabellyfer de borassus l) a été préparé par le procédé rapporté par Rengaraj et al [58,59]. Au commencement les matériaux étaient lavés complètement avec de l'eau pour enlever la matière terreuse et sèche à 110°C. Le matériau sec a été carbonisé avec la dolomite à 500°C pendant 3h. Le matériau carbonisé a été bien lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau pour enlever la saleté puis séché à 110°C. Le matériau sec a été soumis à l'activation thermique dans une atmosphère de dioxyde de carbone à 850-900°C pendant 30 minutes. Les matériaux ont été tamisés et les particules ayant un diamètre moyen de 0.5 mm (20-50 mesh ASTM), ont été retenues pour l'étude.

Caractérisation de charbon actif :

Le charbon actif a été caractérisé en adoptant la procédure standard [60,61]. La teneur du carbone en humidité a été déterminée en chauffant un poids connu de l'échantillon dans un four d'air à 105+5°C pour environ 4h. Le résidu a été brûlé dans un four à moufle à 1000°C pendant 3h afin de déterminer la teneur en cendres. La teneur du Fer dans les cendres a été estimée par un spectrophotomètre d'absorption atomique (Perkin Elmer_2380. madras, India). L'eau fraîchement distillée a été mise en contact avec le carbone sec et le pH a été déterminé pour la solution claire à l'aide d'un ph-mètre (Systronics_335.Madras, India). Le pouvoir décolorant du carbone a été déterminée en utilisant une solution de bleu de méthylène. La quantité de carbone exigée pour la récupération de 90% du phénol a été prise comme nombre de phénol. La mesure de la surface spécifique a été effectuée à l'aide de l'équipement du chemisorb 2700 d'impulsion de Micromeritics. Les caractéristiques du charbon actif sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Les caractéristiques du charbon actif

Les tests de contrôle	PSCC	CAC
Densité	0.34	0.68
Taux d'humidité (%)	18.01	12.57
Teneur en cendre (%)	1.07	2.91
Teneur en carbone (%)	98.93	97.09
Matière soluble dans l'eau (%)	0.65	1.55
Matière soluble dans l'acide (%)	1.21	4.58
pH	3.68	9.2
Pouvoir décolorant (mg/g)	90	73.5
Nombre du phénol (mg)	5.53	5.15
Capacité d'échange d'ion (mg/g)	0.046	0
Surface spécifique	577	296
Teneur en Fer (%)	0	0

A la fin ils ont conclu que le carbone activé préparé à partir de palm seed coat, déchet récupéré dans le secteur agricole, est évidemment capable d'éliminer le phénol des eaux et des

eaux usées. L'adsorption du phénol à partir des solutions aqueuses sur l'écale du grain de paume et le charbon actif commercial se conforment à une équation de Freundlich basée sur la formation de la monocouche. La capacité d'adsorption de charbon actif d'écale du grain de paume est 18.3 mg/g pour des grains ayant une taille qui varie entre 20 et 50 mesh. Sa capacité est supérieure à celle du charbon actif commercial. L'adsorption du phénol sur les deux adsorbants suit une cinétique réversible du premier ordre avec un taux de rétention limité par la loi de diffusion de film. Les données cinétiques seraient utiles pour la fabrication et concevoir des usines de traitement des eaux résiduaires. Ils ont conclu que le charbon actif préparé à partir des carbones d'écale du grain de paume pourrait être exploité pour des applications commerciales. Ce carbone sera performant dans le traitement tertiaire de l'eau potable aussi bien que l'eau usée industrielle.

Synthèses et récapitulation des travaux réalisés

A la fin on peut résumer toutes les références consultées dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 Récapitulatif de l'étude bibliographique

Références	Isothermes	éléments	Paramètres
[62], 2000	Langmuir, freundlich	Cu	Temps, pH, C ₀
[63], 1984	Freundlich	cadmium	Temps, pH, C ₀
[64], 1989	Langmuir	Chrome	Temps, granulométrie, température, pH
[48], 1993	Langmuir	Zn, Cd, Cu, Pb	PH
[30, 65]; 1993, 1995		Produits aromatiques	Etude des modèles de transfert
[31, 66], 1993, 2005	Langmuir	Cd, Zn, Ni, Cu, Mg,	Temps, température, pH, C ₀
[50], 1994		phénols	Temps, PH, granulométrie, C ₀
[65], 1995	Langmuir, freundlich	cadmium	Temps, température, pH
[47], 1995		Cu	Temps de contact
[29, 66], 1996, 2005	Langmuir, freundlich	Zn, Cd, Pb	Temps, pH, granulométrie

[49], 1997	Langmuir	Zinc	Temps, température, vitesse d'agitation, granulométrie, C_0
[67]	Langmuir	Uranium	Temps, pH
[51], 2000	Langmuir, multicouches	Phénol et acides	Temps, C_0
[57], 2002	Freundlich	Phénol	Temps, température, la masse de l'adsorbant, C_0 et le pH

A partir de la revue de la littérature et en vue d'atteindre les objectifs de cette étude, dans la limite du possible, nous avons considéré

La caractérisation du support :

- L'analyse élémentaire
- La microscopie électronique (MEB)
- Mesure de la surface spécifique (BET)
- Rayon X
- L'infrarouge

Concernant les tests de dépollution de l'eau contaminée, nous avons considéré les paramètres physico chimiques suivants :

- Le temps de contact
- Le pH de la solution
- La vitesse d'agitation
- Le diamètre des grains
- La température
- La quantité d'adsorbant
- La présence d'autres ions en solution
- L'effet de la concentration initiale (isotherme)
- La comparaison avec d'autres supports

CHAPITRE 4

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

4.1 Introduction

Ce chapitre expose La nature et les propriétés des matériaux et les réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les tests de dépollution de l'eau contaminée par le phénol et les métaux lourds. Les méthodes d'analyse sont aussi détaillées.

4.2 Matériaux et produits chimiques

4.2.1 Les supports

Les sous produits de céréales et les coquilles d'amandes ont été :

- Préalablement lavé ;
- Calciné à une température de 600°C en exclusion de l'air dans un four électrique (HEARAEUS D-6450 HANAU) ;
- Broyé dans un broyeur (FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein) ;
- Séparé en 3 fractions: G1, G2, G3 de groupes granulométriques respectives: inférieur à 0.1mm, 0.3mm, 1mm en utilisant un tamiseur (ANALYSENSIEB-RETSCH-5657 HAAN W) ;
- Enfin, les supports obtenus sont stockés dans un dessiccateur pour l'utilisation.

4.2.2 Les solutions

4.2.2.1 Le phénol

La solution du phénol a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre) fourni par Cheminova Internacional SA (Espagne). Ses différentes caractéristiques sont les suivantes :

Pureté	99%
Poids moléculaire	94.11
Richesse CG	99.5%
Identité	spectre IR correct
Acidité	S/0
pH (5% eau)	4.8-6.0
Point d'ébullition	180-182°C

Point de solidification	40.5°C
Limite maximale d'impureté :	
Chlorure Cl	0.001%
Sulfate SO ₄	0.005%
Métaux lourds (Pb)	0.001%
Composants volatils	0.05%
Eau	0.5%

4.2.2.2 Les métaux lourds

Des solutions aqueuses de Zinc, Cadmium, cuivre à 10mg/l sont préparées à partir des métaux à pH 6 où le métal est sous sa forme libre suivant les diagrammes de répartition des espèces des différents éléments [68]. Le pH de la solution est ajusté avec de l'acide nitrique HNO₃ (0.1N) et la soude caustique NaOH (0.1N).

La préparation des solutions étalons à partir des solutions mères de 1g/l [69], a servie à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

L'eau utilisée dans cette étude pour la préparation des solutions de cuivre, zinc, cadmium et phénol a été bi distillée utilisant un distillateur GFL 2001/4 distillation.

4.3 Méthode d'analyse des polluants

Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail. Pour le phénol l'analyse quantitative est réalisée par la spectroscopie en ultra violet UV, cependant, pour les cations métalliques nous avons opté pour l'absorption atomique vu sa grande précision pour les faibles concentrations.

4.3.1 Loi de beer-lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du

faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \lg I_0 / I = k c l \quad (4.1)$$

Avec:

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I₀ : Intensité du faisceau incident

k : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm⁻¹.g⁻¹)

c : Concentration massique du composé dosé (g/l)

l : Epaisseur de la cuve(cm)

On peut écrire : [70]

$$A = \epsilon C l \quad (4.2)$$

Avec:

C = c /M : Concentration en quantité de matière (mol.l⁻¹)

l : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire (g/mol)

$\epsilon = M k$: Coefficient spécifique d'absorbance molaire (cm⁻¹mol⁻¹)

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux. [70] [71].

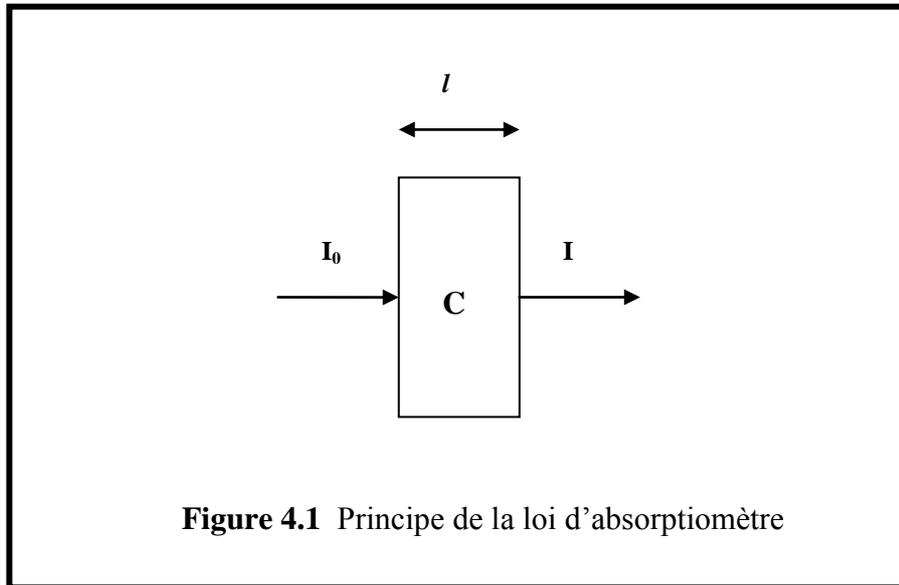


Figure 4.1 Principe de la loi d'absorptiomètre

4.3.2 Validité de la loi de beer-lambet

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, on peut observer, d'un équipement à un autre ou sur même équipement en fonction des conditions opératoires choisis, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vrai que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique. On détermine alors un coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [72].

4.3.3 L'UV

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mètre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Pour accroître les

possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert. [70] [73]

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative. [70]

4.3.3.1 Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car leur énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons ∂ ou \uparrow assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule. [73,70]

4.3.3.2 L'appareillage

Sur le plan optique, le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou visible à une conception très voisine d'un spectrophotomètre à infrarouge. Il comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre le monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

En définie :

- Le zéro, indication de l'appareil en l'absence de lumière.
- Les intensités, I_0 traverse la cuve contenant le solvant de référence et I transmise à travers une cuve identique contenant l'échantillon e solution dans le même solvant.

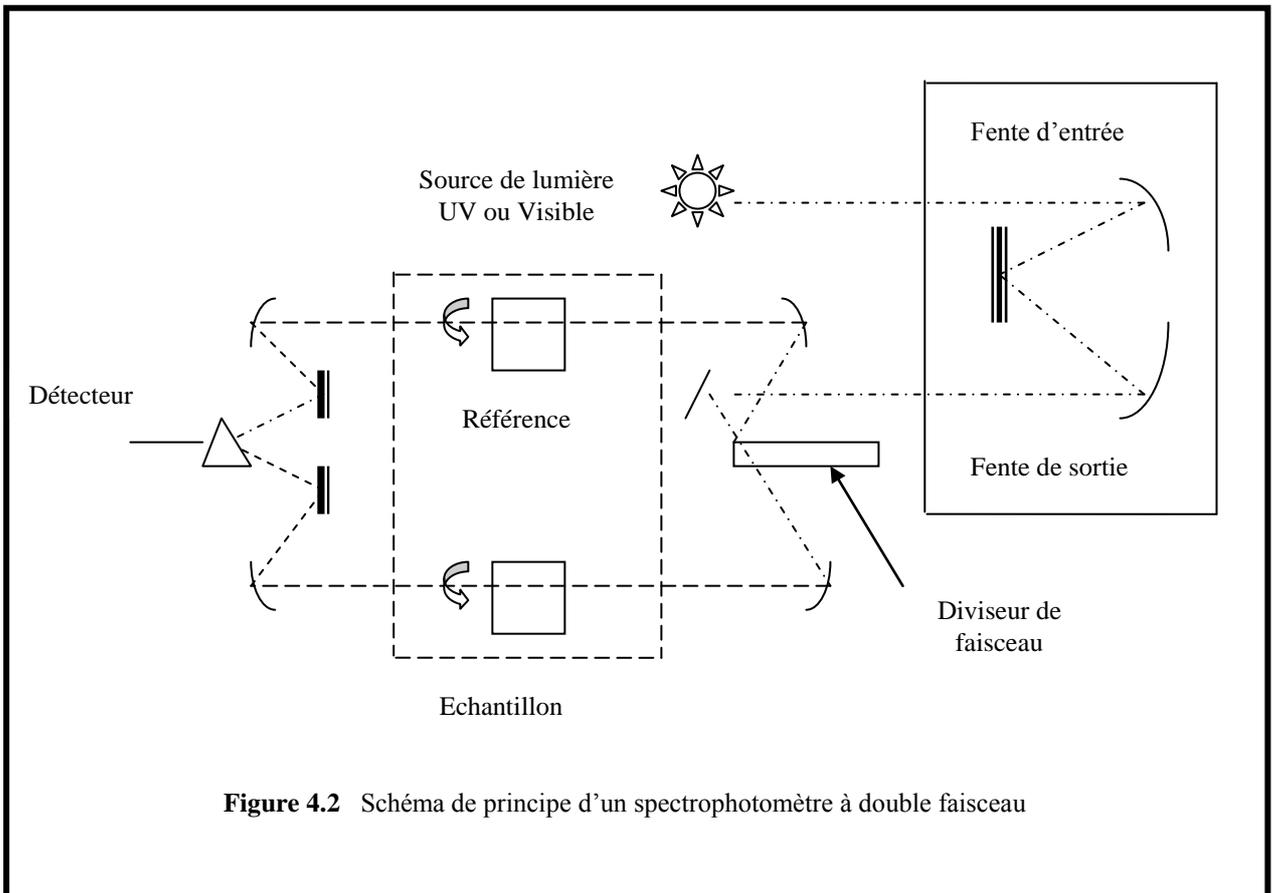


Figure 4.2 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

4.3.3.3 Cuve à échantillon :

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve de verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré, l'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employée.

Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

4.3.3.4 Préparation des échantillons

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands la solution est assez diluée (concentration de 10^{-2} à 10^{-6} g /l). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé si l'on doit travailler à des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm. Elle doit être dégazée pour éviter la formation des bulles qui diffuseraient le rayonnement incident et fausseraient les mesures.

Pour des utilisations moins critiques, l'eau osmose de bonne qualité convient parfaitement. Les autres solvants couramment utilisés sont l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, le cyclohexane et le n-hexane.

4.3.3.5 L'analyse qualitative

D'une façon générale, la spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore.

En analyse minérale, on caractérise des ions, généralement des cations colorés, très souvent en provoquant une absorbance très spécifique, suffisamment indépendante du milieu d'observation, avec un réactif approprié.

Les spectres de référence existent dans la littérature, ainsi que sous forme de fichier.

4.3.3.6 L'analyse quantitative

L'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert, lorsque la solution contient plusieurs constituants dont les spectres propres sont suffisamment différents, on peut choisir une longueur d'onde pour chacun deux (souvent la position d'un maximum d'absorption).

Dans le cas de deux constituants on écrit un système d'équations linéaires de la forme :

$$A_1 = (k_{11} c_1 + k_{12} c_2) l$$

$$A_2 = (k_{21} c_1 + k_{22} c_2) l$$

Avec :

A_1, A_2 : Absorbances de la solution aux longueurs d'ondes λ_1, λ_2

c_1, c_2 : Concentration des constituants 1 et 2

k_{11}, k_{21} : Coefficients spécifiques d'absorbance massique du constituant 1 aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2

k_{12}, k_{22} : Coefficients spécifiques d'absorbance massique du constituant 2 aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2

l : Epaisseur de la cuve

D'où l'on déduit les concentrations c_1, c_2 de chacun des constituants.

4.3.4 L'absorption atomique

L'absorption atomique permet de doser environ 70 éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La simplicité de la méthode conduit surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants.

4.3.4.1 Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

4.3.4.2 Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonctions de l'élément à analyser (un générateur de photons ou source d'émission) ;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation) ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux absorbés (détecteur) [74].

Un spectrophotomètre d'absorption atomique est schématisé dans la figure suivante [75,76] :

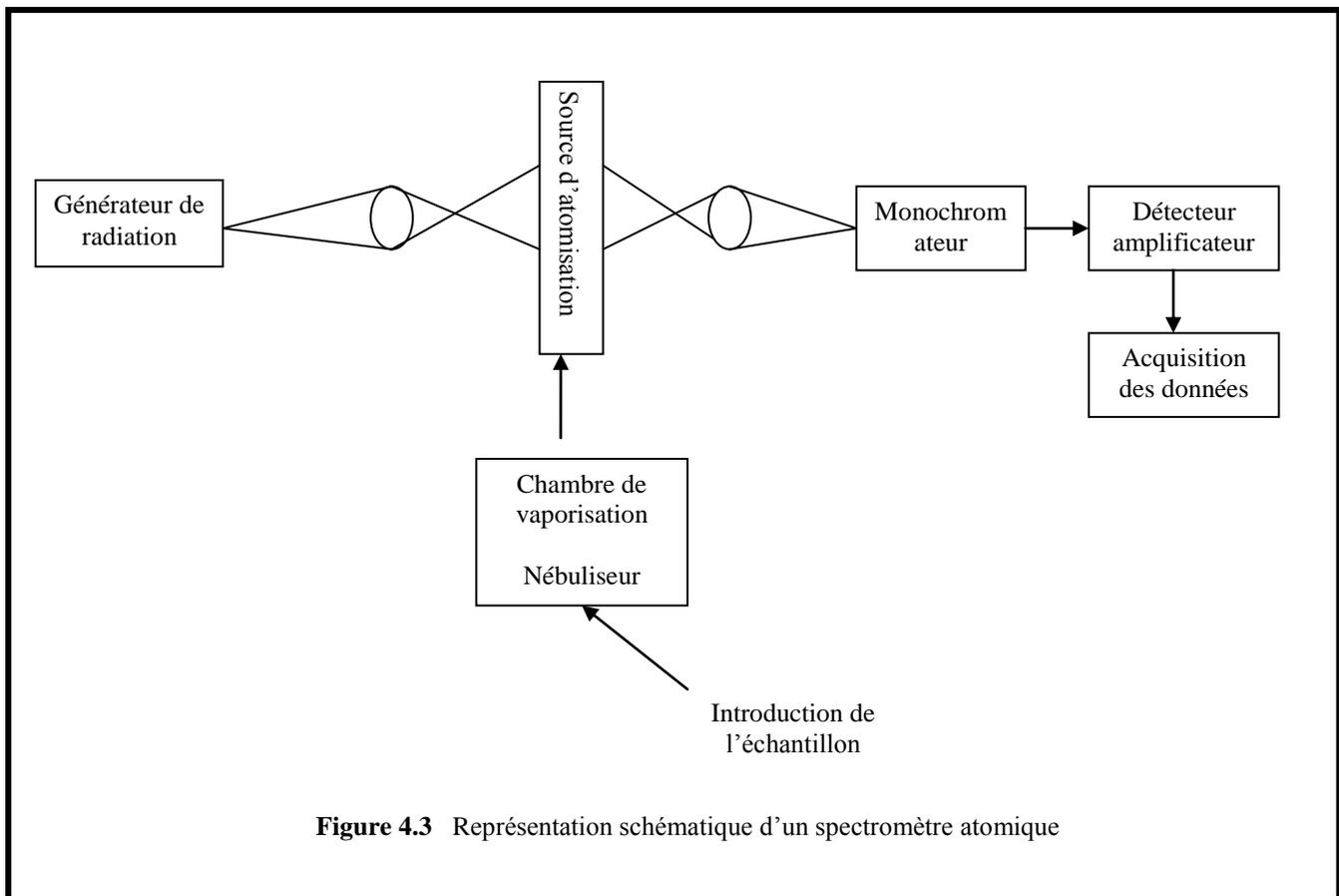


Figure 4.3 Représentation schématique d'un spectromètre atomique

4.3.4.3 Principe de fonctionnement de l'appareil

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [74].

4.3.4.4 Protocole d'un dosage

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;

2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;
5. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser;
6. Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration;
7. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration de la courbe d'étalonnage [77].

4.3.4.5 Avantages de l'absorption atomique

Ils découlent du fait que l'on s'adresse, à des atomes à l'état fondamental. Dans l'émission, la sensibilité dépend du rapport entre le nombre N des atomes excités et celui N_0 beaucoup plus grand, des atomes à l'état fondamental. Dans l'absorption, ce sont les atomes à l'état énergétique le plus peuplé qui interviennent. Il n'y a donc plus de limitation par les potentiels d'excitation ou d'ionisation. Il suffit seulement que la dissociation en atomes soit suffisante. Ceci a pour résultat l'application de la méthode par absorption atomique, à un bien plus grand nombre d'éléments. Pratiquement, tous les métaux sont dosables et même certains métalloïdes; seuls sont exclus les atomes dont les raies de résonance se trouvent dans le très lointain ultraviolet ($\lambda < 180 \text{ nm}$) où les difficultés d'appareillage sont grandes: c'est le cas notamment de l'oxygène, de l'azote, du carbone et des halogènes.

En résumé, on peut dire que la spectrométrie d'absorption atomique est appliquée de manière courante à l'analyse quantitative d'un très grand nombre d'éléments (centaine). Son domaine d'application le plus fréquent reste celui du **dosage des traces** pour des teneurs comprises entre quelques parties par milliard (10^{-9}) et quelques dixièmes de pourcent (10^{-3}). Les domaines d'application courants sont: l'analyse des eaux, des aliments, des médicaments, des huiles et essences, des minerais, sols et engrais, des produits métallurgiques, des ciments, des verres, des milieux végétaux et biologiques, etc.

4.4 Protocole suivi et détermination des concentrations

4.4.1 Pour le phénol

- Mélange d'une quantité de 2g du support avec un volume de 200ml de la solution à étudier, c'est à dire $r=10\text{g/l}$, sauf indication contraire ;
- Mettre sous agitation à une température de 20°C et avec une vitesse de 600tr/min pendant 120min sauf indication contraire ;
- Filtration de la solution avec du papier filtre;
- Mesure du pH du filtrat recueilli ;
- L'analyse ou le dosage du filtrat par UV (UV-Visible Spectrophotometer UV-1601.Shimadzu) directement après filtration;
- Détermination de la capacité d'adsorption q

$$q = (C_0 - C_e) * V / m \quad (4.3)$$

Où :

q : la capacité de rétention en mg/g

C_0 : la concentration initiale en mg/L

C_e : la concentration à l'équilibre en mg/L

V : le volume de la solution étudiée en L

m : la masse du support en mg

L'effet de paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température, la concentration initiale, la granulométrie, le rapport solide/liquide a été étudié. Afin d'obtenir l'optimum de chaque paramètre, on fait varier ce dernier, et laisser tous les autres constants.

Afin d'obtenir les isothermes d'adsorption, nous avons mis en contact 0.5g du support avec 50ml de la solution à des concentrations initiales allant de 2 à 50mg/l dans la première étape du travail puis de 2 à 100mg/L dans la seconde et enfin de 2 à 500mg/L. Avec une vitesse de 600tr/min, et à une température de 20°C . A l'équilibre c'est à dire après 120mn le mélange est filtré, et le filtrat recueilli est dosé.

4.4.2 Pour les cations métalliques

- mélange d'une quantité de 0.5g du support avec un volume de 50ml de la solution à étudier, c'est à dire $r=10\text{g/l}$, sauf indication contraire ;
- mettre sous agitation à une température de 20°C et avec une vitesse de 600tr/min pendant 120min sauf indication contraire ;

- filtration de la solution avec du papier filtre;
- Conservation des filtrats à l'abri de la lumière et à environ 3°C, afin d'éviter toute modification des échantillons avant l'analyse ;
- l'analyse ou le dosage du filtrat par absorption atomique (Absorption Atomis Spectrophotometer Spectra AA-20plus).
- détermination de la capacité d'adsorption et du rendement.

Cette étude est menée relativement à l'effet de paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température, la concentration initiale, la granulométrie, le rapport solide/liquide, la vitesse d'agitation. Afin d'obtenir l'optimum de chaque paramètre, on fait varier ce dernier, et fixer tous les autres.

Afin d'obtenir les isothermes d'adsorption, nous avons mis en contact 0.5g du support avec 50ml de la solution à différentes concentrations initiales (de 1mg/l à 25mg/l), avec une vitesse de 600tr/min, et à une température de 20°C. A l'équilibre c'est à dire après 120mn le mélange est filtré, et le filtrat recueilli est dosé.

Afin d'identifier le mode de fixation, nous avons mis en contact le résidu de la filtration avec une solution d'eau distillée à différents pH pendant 120 minutes, et dans les mêmes conditions précédentes. Après la filtration de la nouvelle solution, nous l'avons dosé.

Pour étudier aussi l'effet de la présence de plusieurs éléments minéraux à la fois, nous avons préparé une solution contenant les trois cations métalliques à des concentrations égales de 10mg/l, et nous avons procédé comme avant.

Remarque

- Toutes les expériences de cette étude ont été au moins réalisées quatre fois pour examiner la reproductibilité des résultats.
- Un essai à blanc est toujours nécessaire afin de quantifier toute autre rétention.

CHAPITRE 5

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

CHAPITRE 5

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

5.1 Introduction

La composition chimique de la surface d'un solide en contact avec un liquide ou un gaz diffère de manière significative de celle du cœur de la phase. Il en est de même pour les propriétés physiques. La connaissance des propriétés physiques est capitale dans de nombreux domaines parmi lesquels on peut citer la catalyse hétérogène, la technologie des films minces de semi-conducteurs, les mécanismes de corrosion ou d'adhésion, l'activité des surfaces métalliques, et enfin, l'étude du comportement et des fonctions des membranes biologiques.

Au cours du siècle passé, on a mis au point un grand nombre de méthodes permettant de caractériser les surfaces. Les méthodes classiques, qui ont conservé toute leur importance, fournissent de nombreuses informations concernant surtout la nature physique des surfaces et beaucoup moins leurs nature chimique. Elles comprennent la mesure d'isothermes d'adsorption, de l'aire superficielle, de la rugosité de la surface, de sa porosité et de sa réflectivité ainsi que l'obtention d'image de la région superficielle par microscopie de surface, qui permettent d'obtenir des informations relatives à la nature chimique des surfaces, ont fait leur apparition au début des années 50.

5.2 Les méthodes quantitatives

5.2.1 L'analyse élémentaire

L'analyse organique élémentaire a pour objet l'identification et le dosage des atomes constitutifs de la molécule organique ; appliquée au composé isolé à l'état pur, elle représente la première étape dans l'établissement de la formule brute.

Ses méthodes comprennent deux phases successives :

- Destruction complète de la molécule organique par minéralisation oxydante ou réductrice.
- Dosage spécifique de l'élément ou des ions issus de la minéralisation.

5.2.1.1 Dosage du carbone et de l'hydrogène

La substance organique est brûlée en présence d'oxyde de cuivre CuO dans un courant d'oxygène ; le carbone est transformé en dioxyde de carbone CO₂ et l'hydrogène en eau.

Divers adjuvants favorisent la dégradation :

- Oxydants : MnO₂, oxyde de cérium.
- Catalyseurs d'oxydation (AgMnO₄, oxyde de chrome) ou de contact (platine, palladium).

Divers procédés permettent de doser les produits formés, à titre d'exemples :

- Chromatographie en phase gazeuse.
- Titrimétrie après réception de CO₂ dans l'hydroxyde de baryum titré.
- Gravimétrie après réception de l'eau sur du perchlorate de magnésium etc.

5.2.1.2 Dosage de l'azote (méthode de Dumas 1831) [78]

La méthode de Dumas est la méthode de référence applicable au dosage de l'azote de toutes les molécules organiques azotées. Elles reposent sur le principe suivant :

- destruction du composé organique azoté par chauffage vers 800°C en présence d'oxyde de cuivre CuO avec formation d'azote gazeux et faibles quantités d'oxydes d'azote N_xO_y.
- Entraînement des gaz par un courant de CO₂ et passage sur du cuivre chauffé qui réduit les oxydes d'azote gazeux.
- Mesure du volume d'azote dégagé après fixation de CO₂ et H₂O sur des absorbants appropriés.

Le principe de la méthode de Dumas a été transposé à l'échelle micro analytique ; elle exige des réactifs très purs en particulier la pureté du dioxyde de carbone de 99,999% et l'oxyde de cuivre doit subir une purification spéciale. Son principe est également appliqué au dosage simultané de C, H et N sur une même prise d'essai avec formation de CO₂, H₂O et N₂.

5.2.2 Résultats de l'analyse élémentaire

Cette analyse a été effectuée au Centre National de la Recherche Scientifique en France (CNRS) au service central d'analyse. Les résultats obtenus sont montrés sur le tableau suivant :

Tableau 5.1 Résultats pour l'analyse élémentaire

(%)	C	H	N	O	S	Cl	Mg	Na	K	Ca	Cu
DCB	41.24	1.14	2.85	24.25	0.30	≤0.20	2.40	0.25	5.21	0.97	143

(%)	C	H	N	O	S	Cl	Mg	Na	K	Ca	Cu
DCC	65.76	1.64	4.41	22.02	0.21	≤0.20	0.59	0.12	0.67	0.67	865

La composition de notre support est donnée par des pourcentages massiques. D'après les valeurs représentés sur le tableau 5.1. On voit que les déchets de céréales supportent majoritairement du carbone et de l'oxygène. Ceci nous laisse prévoir l'existence des fonctions oxydes.

5.2.3 La mesure de la surface spécifique (BET)

5.2.3.1 Définition

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noirs de carbones, charbon actif.

Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas des surfaces spécifiques supérieures à 1m²/g [79].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m²/g) ou élevée (surface > 100 m²/g) [80].

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

5.2.3.2 Principe

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique de corps en présence.

5.2.3.3 Calcul de surface spécifique

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [81].

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante :

$$V = f(P / P_0) \quad (5.1)$$

Elle permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C-1)}{V_m C} * \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \quad (5.2)$$

Avec :

V : le volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide (cm³/g) à la pression P

P₀ : la pression atmosphérique

V_m : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm³/g d'adsorbant)

C : une constante caractéristique du système gaz-solide étudié

En traçant P/V(P₀-P), en fonction de P/P₀, on obtient une droite de pente (C-1)/V_m C et l'ordonnée à l'origine 1/V_mC

La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C. A partir de V_m, il devient possible de calculer la surface spécifique S.

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$S = n.S_m / m \quad (5.3)$$

Où :

S : Surface spécifique de l'échantillon (m²/g)

n : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

S_m : Surface occupée par une molécule de gaz (m²)

m : La masse de l'échantillon (g)

$$S = [(N.V_m / 22214) S_m] / m \quad (5.4)$$

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m$$

Où :

V_m : Le volume occupé par une mono couche

X_m : La quantité occupée par une monocouche

N : Le nombre d'AVOGADRO

M_m : La masse moléculaire du gaz (g/mol)

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 Å², celle du Krypton de 20,2 Å² et celle de l'argon de 16,6 Å². Ces valeurs sont données pour une température de 77 °C [82].

5.2.3.4 Réalisation d'une mesure

5.2.3.4.1 Préparation de l'échantillon

Le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon. Pour cela, on procède à un dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée (en

prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon) ; puis, la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

5.2.3.4.2 Réfrigération

Lorsque l'échantillon est préparé, le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse, et est immergé dans un bain réfrigérant (le plus souvent : de l'azote liquide). On détermine, à l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée comme négligeable).

5.2.3.4.3 Injection de l'adsorbat

Enfin, la méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte-échantillon (ces quantités de gaz doivent être parfaitement déterminées, ce qui implique de thermostatier très précisément l'emplacement où cette mesure va s'effectuer). A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

L'isotherme d'adsorption ne prend en compte que des pressions relatives comprises entre 0 et 0,3 (domaine de validité de l'équation BET mise sous forme linéaire). Cette gamme est suffisante pour la détermination de la surface spécifique. Mais, il est important de noter que le processus d'adsorption peut être prolongé jusqu'à une pression relative voisine de 1. On parle alors d'isotherme d'adsorption complète et on en distingue traditionnellement 5 types différents : Soulignons que l'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire : le volume total poreux de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon [83].

5.2.4 Les résultats de la BET

Les analyses concernant la mesure de la surface spécifique BET ont été réalisés au Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous :

Tableau 5.2 Résultats pour la mesure de l'aire spécifique

Support	DCB	DCC
S (m ² /g)	0	54.7

Les valeurs obtenues indiquent l'existence de macrospores sur la surface de notre support.

5.3 Les méthodes qualitatives

5.3.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie optique est la méthode classique qui fournit des informations sur la nature physique de la surface du solide. La résolution de la microscopie optique est limitée par les effets de diffraction liés à la longueur d'onde de la lumière. La microscopie électronique à balayage (MEB, SEM Scanning Electron Microscopy), la microscopie électronique à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) sont des techniques à haute résolution. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la microscopie électronique à balayage.

5.3.1.1 Définition

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [84]. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

5.3.1.2 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de [microscopie](#) basée sur le principe des [interactions électrons matière](#). Un faisceau d'[électrons](#) balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines [particules](#). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique [85]. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

5.3.1.3 Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or [86].

5.3.1.4 La métallisation

Pour rendre conducteurs les échantillons, il faut les recouvrir d'une couche fine de métal (parfois après dépôt préalable d'une couche de carbone). Cela s'appelle la métallisation. Deux méthodes permettent d'obtenir ce résultat ;

La pulvérisation cathodique consiste à déposer sur l'échantillon des atomes arrachés à un morceau de métal par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel.

L'évaporation consiste à évaporer le métal d'un filament chauffé dans un vide poussé. Les atomes de ce métal vont se déposer sur l'échantillon, comme dans un brouillard. Les métaux utilisés sont de l'or du platine ou du palladium à cause de leur facilité à émettre des électrons secondaires.

5.3.2 Résultats obtenus par le microscope électronique à balayage

L'analyse de notre support préparé au laboratoire au microscope électronique a été effectuée au Laboratoire de la Chimie Organique et Macromoléculaire à l'université des sciences technologiques de LILLE. Les images recueillies sont représentées ci-dessous :

a. Pour les DCB

Les trois images suivantes donnent la morphologie des déchets de céréales à l'état brut (sans aucun traitement préalable).

Cette planche de photographie montre que les grains des DCB sont plus ou moins homogènes. Ils ont la forme de canaux fermés aux deux extrémités. Les agglomérats des particules se rencontrent entre elles en créant un agencement. Ce dernier est le responsable de la détermination de la porosité des fragments. Les vides ou interstices laissées entre les particules forment les pores.

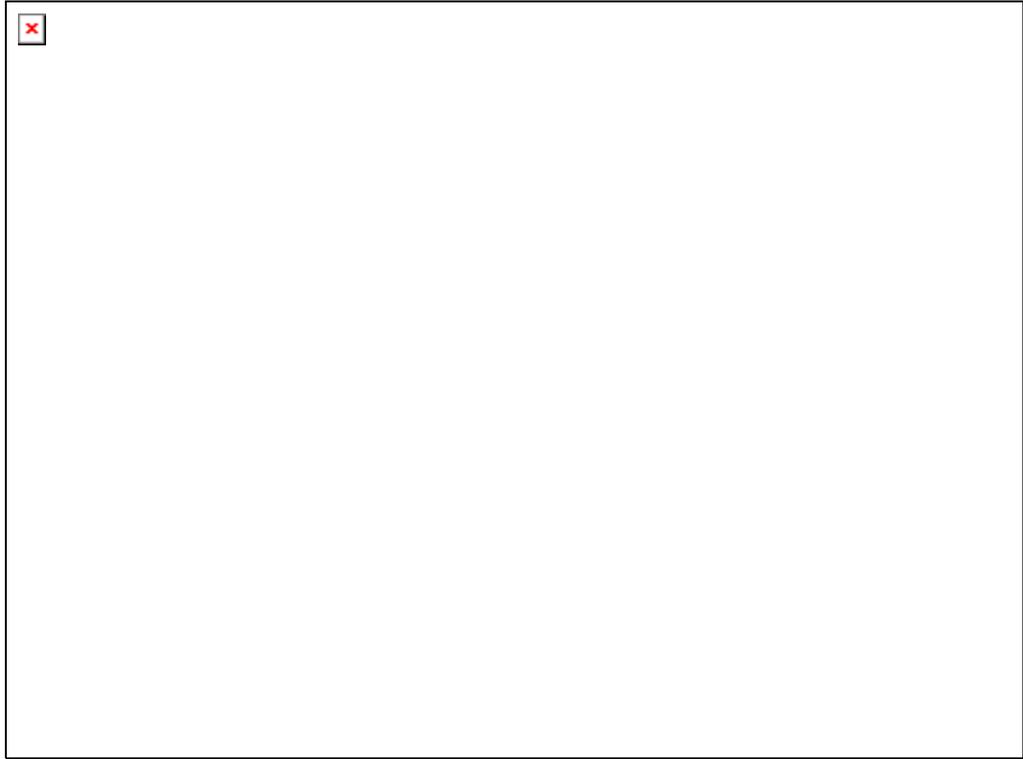


Figure 5.1 Planche de photographies du DCB au MEB

b. Pour le DCC

Figure 5.2 Planche de photographie du DCC au MEB

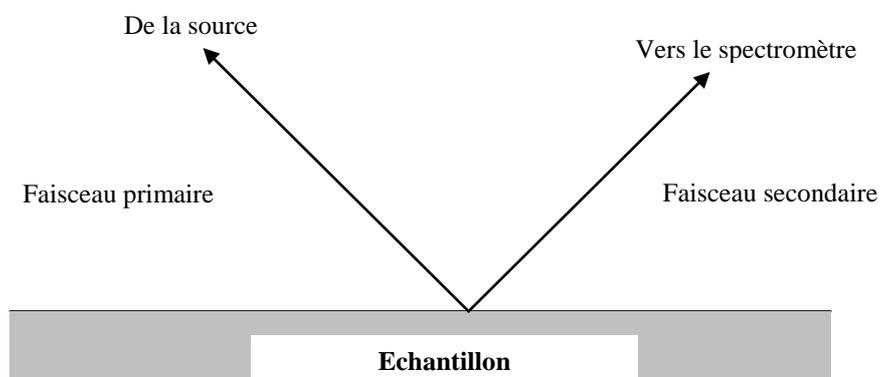
L'observation du DCC au microscope électronique à balayage montre une polydispersité en taille et une hétérogénéité de la structure poreuse. Si on observe un des fragments formés après la calcination, on peut remarquer qu'il présente une forme poreuse. Donc en plus des pores qui existent entre les fragments, ils existent d'autres pores qui se situent sur le fragment lui-même.

L'examen poussé sur les pores existant sur les fragments montre la continuité des cavités au sein des pores. Ces cavités sont plus ou moins hétérogènes d'un pore à l'autre et d'un fragment à l'autre.

5.4 Méthodes spectroscopiques

En général, la composition chimique de la surface d'un solide diffère de manière significative de celle du cœur de phase. Dans certains domaines de la science et de la technologie, la composition chimique de surface du solide a une importance plus grande que celle de son cœur.

Les méthodes de spectroscopie de surface fournissent des données chimiques à la fois quantitatives et qualitatives concernant la composition de la région superficielle, dont l'épaisseur peut aller de quelques \AA à plusieurs dizaines d' \AA [87].



5.4.1 La spectroscopie Infra rouge (IR)

5.4.1.1 Définition

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} .

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- du type d'atomes de la liaison
- du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

5.4.1.2 Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [88]. On commence en outre à utiliser cette région du spectre dans certaines études microscopiques de surface ainsi que dans l'analyse de solide par réflexion totale atténuée et par réflexion diffuse.

5.4.1.3 Préparation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

a. Cas des solides

Pour les solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi peu gênantes que possible, comme l'huile de vaseline. Un autre moyen d'étude, consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane. Mais le plus habituellement, on utilise la technique de pastillage. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium (ou chlorure alcalin) pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame) face parallèles [89]. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

b. Cas des liquides

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre deux lames de KBr.

c. Cas des gaz

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

5.4.2 Résultats obtenus par IR

L'analyse de notre support solide préparé au laboratoire par infra rouge a été réalisée au Laboratoire de la Chimie Organique et Macromoléculaire à l'université des sciences technologiques de LILLE. Le spectre obtenu est représenté ci-dessous :

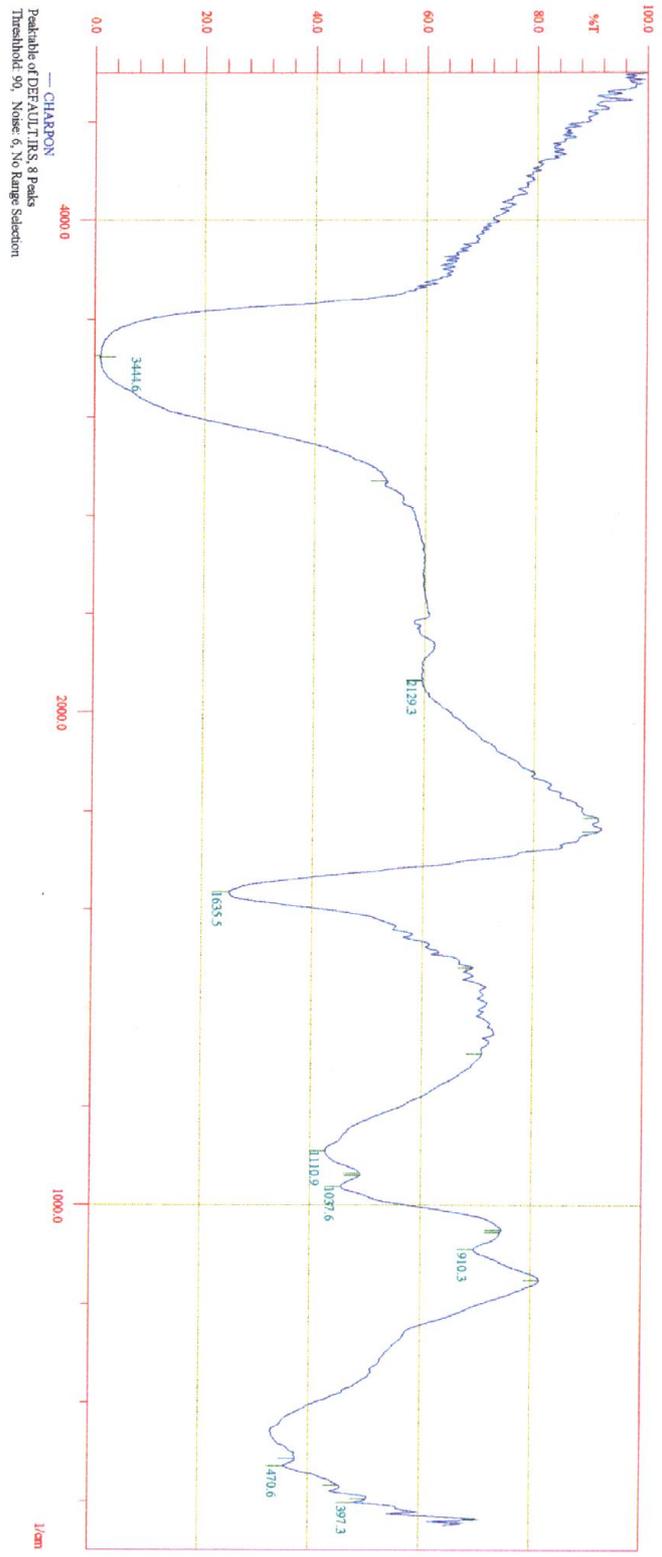


Figure 5.3 Spectre de l'IR du DCC

Le spectre montre une bande d'adsorption à 1631.7 cm^{-1} indiquant la présence de groupement C=O dont la configuration quinone (41.42) ; et une bande à 3467.8 cm^{-1} correspond à la vibration de la fonction OH (42). Cette conclusion coïncide à nos résultats obtenus pour l'analyse élémentaire, qui confirment l'existence des fonctions superficielles comprenant de l'oxygène.

5.4.3 Rayon X

5.4.3.1 Définition

La diffraction des rayons X est aujourd'hui d'une importance capitale dans la détermination de la structure de substances naturelles complexes. La diffraction des rayons X constitue aussi un moyen commode et pratique d'identification qualitative des composés. La diffraction de rayon X par des poudres est une méthode exceptionnelle en ce sens qu'elle est la seule technique analytique capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide. Par exemple, la méthode des poudres permet de déterminer le pourcentage de KBr et de NaCl dans un mélange solide de ces deux substances. Les autres méthodes analytiques permettent seulement d'obtenir les pourcentages de K^+ , Na^+ , Br^- , et Cl^- dans l'échantillon [90].

La méthode des poudres est basée sur le fait que le diagramme de diffraction de chaque substance cristalline est unique. Dès lors, si l'on peut superposer le diagramme de diffraction d'un échantillon inconnu à celui d'un échantillon connu, on peut être assuré qu'ils sont chimiquement identiques.

Les **rayons X** sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 pycnomètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électron-volt), à plusieurs dizaines de MeV. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale et la cristallographie. Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique ; il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue (la lettre *x* désigne l'inconnue en mathématiques). La distinction entre les rayons X des rayons gamma (qui sont de même nature et d'énergie semblable) vient de leur mode de production : les rayons X sont des photons produits par les électrons des atomes alors que les rayons gamma sont produits par les noyaux des atomes.

5.4.3.2 Principe

Le principe physique qui est à la base de cette technique se décompose en trois étapes:

- 1 - Excitation et ionisation en couche profonde de l'atome cible
- 2- Remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron provenant d'une couche externe
- 3 - Relâchement de l'excédent d'énergie par émission d'un rayon X caractéristique de l'atome en question

L'émission de rayons X caractéristiques dépend des transitions électroniques orbitales des atomes du matériau analysé. Quand un électron est éjecté par une particule chargée (le proton), l'atome s'ionise et est laissé dans un état excité. Cette énergie peut être libérée par la transition d'un électron d'une couche supérieure vers une couche interne s'accompagnant de l'émission d'un photon X [91].

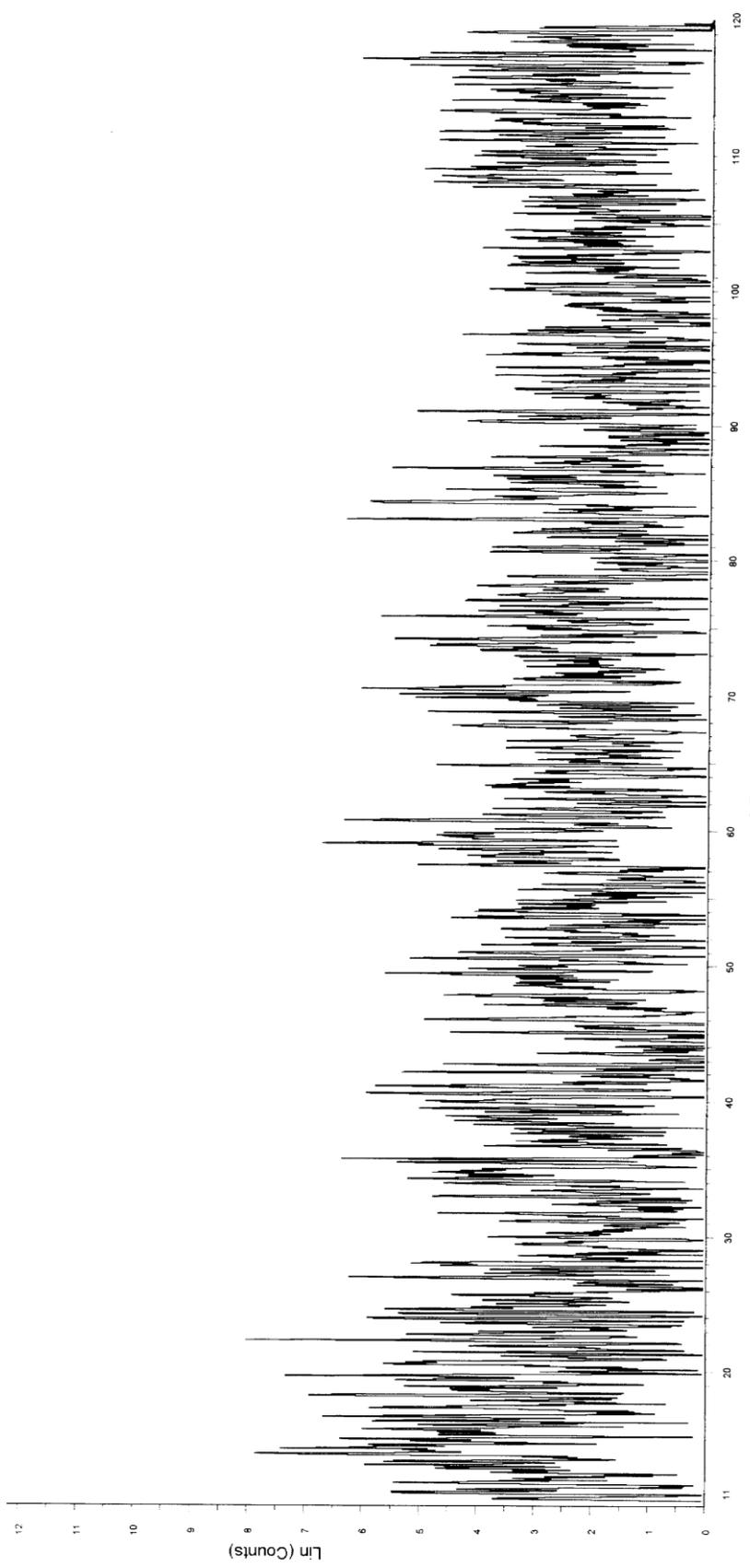
5.4.3.3 Acquisition et traitement du signal

On utilise généralement un détecteur à semi-conducteur (Si dopé au Li) dont l'efficacité et la résolution sont largement supérieures à celles des anciens détecteurs à scintillations et à flux gazeux : résolution comprise entre 140 et 180 eV sur la raie K alpha du manganèse $E = 5,90 \text{ KeV}$; efficacité (pourcentage de photons X incidents produisant des impulsions) limitée à basse énergie (1 keV ; facteur limitant = fenêtre d'entrée) et haute énergie ($> 100 \text{ KeV}$; facteur limitant = épaisseur du cristal). La gamme de détection de ce type de détecteur s'étend de 150 eV à 6 keV généralement. Sa surface de détection (10 à 100 mm²) ainsi que la distance échantillon/détecteur détermine l'angle solide de détection.

Pour chaque photon X détecté, la chaîne d'acquisition génère une impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie du photon, Le signal analogique est alors amplifié puis converti en valeur numérique, ce qui permet d'obtenir un spectre.

5.4.3 Résultats obtenus par rayon X

L'analyse de notre support solide préparé au laboratoire par Rayon X a été réalisée au Laboratoire de la Chimie Organique et Macromoléculaire à l'université des sciences technologiques de LILLE. Le spectre obtenu est représenté ci-dessous :



600°C - File: chimindus01.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 120.010 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1.5 s - Time Started: 1 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Aux3: 0.0 - Display plane: 1 - Anode: Cu -
Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Import

Figure 5.4 Spectre du RX du DCC

La superposition du spectre obtenu aux fiches normalisées ASTM a indiqué la présence des éléments suivant : C, O, S, K, Na, Ca, Mg. Un dosage effectué sur notre support réalisé dans une étude proposé par N.GHERBI [92] (sur le même support) montre la présence des cations (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) sur la surface du charbon ce qui nous renseigne que certain fonctions de surface ont la forme de sel alcalin RO^-Na^+ [93].

CHAPITRE 6

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 6

RESULTATS ET DISCUSSION

6.1 Introduction

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité, la réaction et l'affinité de notre support préparé au laboratoire (DCC) envers les polluants chimiques de l'eau en général, nous avons considéré deux types de polluants : organique et inorganique. Pour le premier cas nous avons pris comme exemple le phénol. Pour le deuxième nous avons sélectionné trois cations métalliques à savoir le cuivre, le zinc et le cadmium.

6.2 Le phénol

Pour étudier la rétention du phénol sur les déchets de céréales calciné, le programme expérimental s'est déroulé comme suit :

- La première partie s'est articulée au tour de l'étude de l'influence de certains paramètres physico chimique sur le processus de rétention. En maintenant tous les paramètres constants sauf un seul, qu'on fait varier. On détermine, alors, la quantité éliminée en faisant varier le paramètre considéré. Ceux, qui ont une influence sur ce phénomène, qu'on a pu considérer, sont le temps de contact, le pH, la concentration initiale, la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie de l'adsorbant (support), et la quantité de l'adsorbant en solution (rapport solide-liquide). On a également déterminé les isothermes d'adsorption ;
- A travers la deuxième partie nous avons pu déterminer la nature de l'isotherme d'adsorption ;
- La troisième partie est consacrée à la détermination de la cinétique de rétention ;
- Dans la quatrième partie nous avons évalué l'efficacité de notre support (DCC) par une comparaison avec d'autres adsorbants

6.2.1 L'effet du temps de contact

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

L'étude consiste à la mise en contact, dans un bêcher d'une capacité de 500ml un volume de 200ml d'une solution du phénol de 20 mg/L et 2 g de notre support préparé au laboratoire. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 600tr/min à 20°C. Puis nous suivons la variation de la concentration de la phase liquide en fonction du temps. Les résultats obtenus pour notre polluant organique étudié, qui est le phénol sont représentés sur la figure suivante :

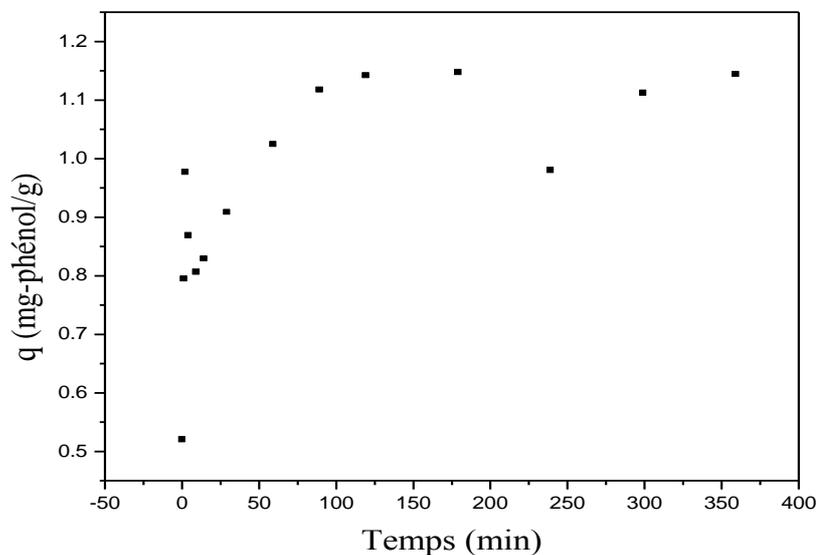


Figure 6.1 L'effet du temps d'agitation sur la rétention du phénol
Conditions : $C_0=20\text{mg/l}$, $\text{pH}5.24$, 20.1°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

D'après la figure représentée ci-dessus on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 90 minutes avec une capacité de rétention $q_e= 1.1456822$ (mg/g). Les

résultats obtenus montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

6.2.2 Etude de la cinétique :

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs modèles comme le modèle de diffusion sur surface homogène, le modèle des pores diffusionnels, et le modèle de diffusion hétérogène sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

6.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)

la cinétique du pseudo premier ordre est exprimée par la relation suivante

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (6.1)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (6.1) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6.2)$$

L'équation (6.2) pour le cas du phénol, donne la forme suivante

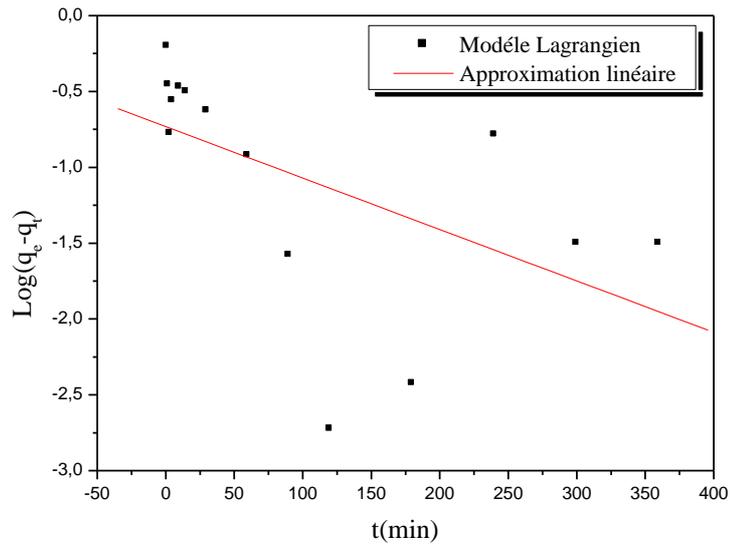


Figure 6.2 Cinétique du pseudo premier ordre du phénol

D'après la figure précédente, on voit que les données expérimentales dévient clairement des données théoriques du modèle. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible. la valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre donne une valeur de $q_e=0.18543$ mg/g. Le facteur de corrélation ne donne pas une valeur raisonnable. Toutes ces valeurs sont représentées sur le tableau 6.1. A la fin on peut conclure que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren.

6.2.2.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Une cinétique est du deuxième ordre, est exprimée par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6.3)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (6.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K^2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.4)$$

L'équation (6.4) pour le cas du phénol, donne la forme suivante :

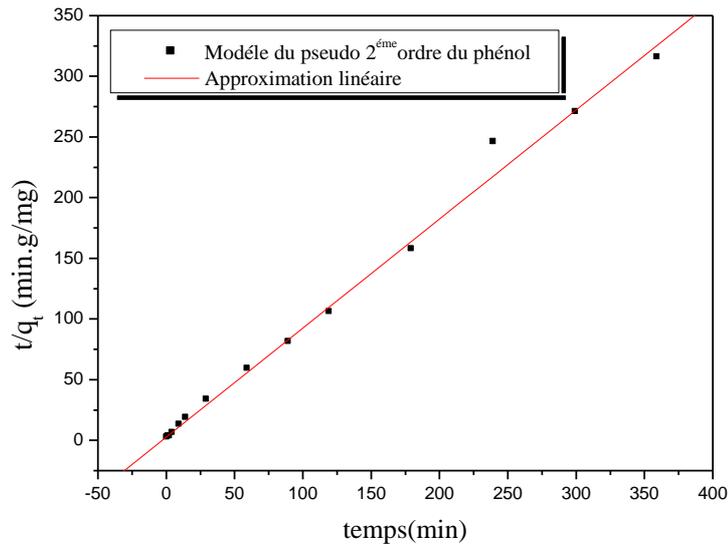


Figure 6.3 Cinétique du deuxième ordre du phénol

D'après la courbe précédente, il apparaît clairement que les données expérimentales se rencontrent avec les données théoriques. Le facteur de corrélation est de 0.99691. La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à 1.15129 mg/g. Elle coïncide à la valeur expérimentale qui est de 1.1456822 mg/g. La constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez rapide ($k = 0.553359$ g/mg min). Donc on conclure que la cinétique d'adsorption du phénol sur les DCC peut être représentée par une cinétique du second ordre.

6.2.2.3 Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (6.5)$$

Où :

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2})

La représentation graphique q_t en fonction de $t^{1/2}$ est donnée sur la figure suivante :

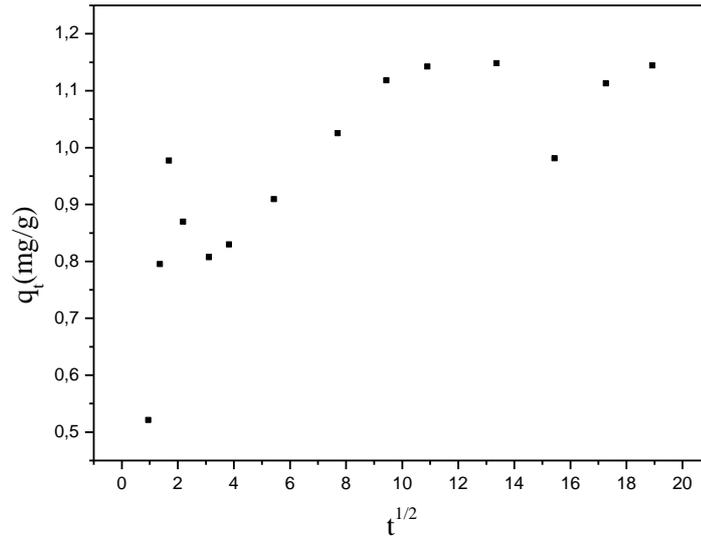


Figure 6.4 Modèle cinétique de la couche diffuse du phénol

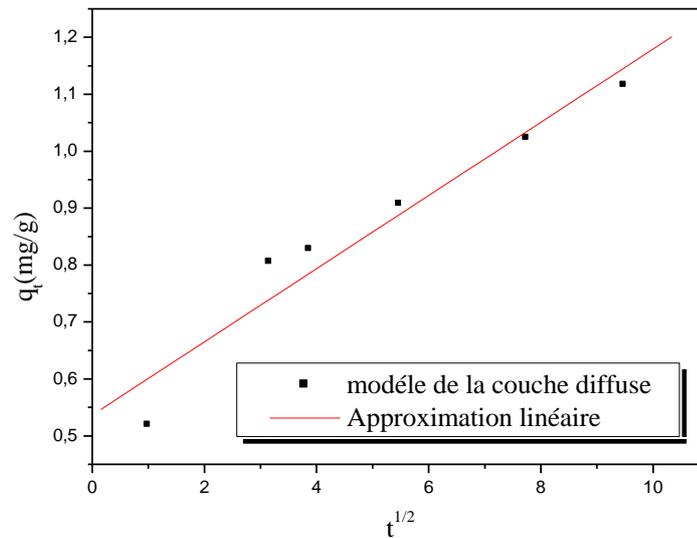


Figure 6.5 Modèle cinétique de la couche diffuse du phénol de la tranche linéaire

D'après la figure précédente, on remarque l'apparition de deux tranches. La première linéaire et la deuxième un plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle théorique, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide. Elle est achevée avant 4 min de contact entre le phénol et les DCC. La partie linéaire

est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à prendre place après 4min jusqu'à 90 min. Et finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 90 min. On peut dire que le phénol est lentement transporté par le phénomène de diffusion intraparticule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores. La constante k_{int} est obtenu de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule. Cette valeur est de 0,06429. Le facteur de corrélation d'équation sur la tranche linéaire est de 0,96656. Nous avons calculé aussi le coefficient de diffusion des pores D à la température ambiante ($t_{1/1}=0.03 r_0^2/D$). La valeur obtenue est $\leq 1.735 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (car la valeur de r_0 est $\leq 0.0125 \text{ cm}$). Elle indique que le processus est gouverné par la diffusion des pores [93], mais elle n'est pas la seule étape limitante du phénomène d'adsorption

6.2.2.4 Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6.6)$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimiosorption en (g/mg)

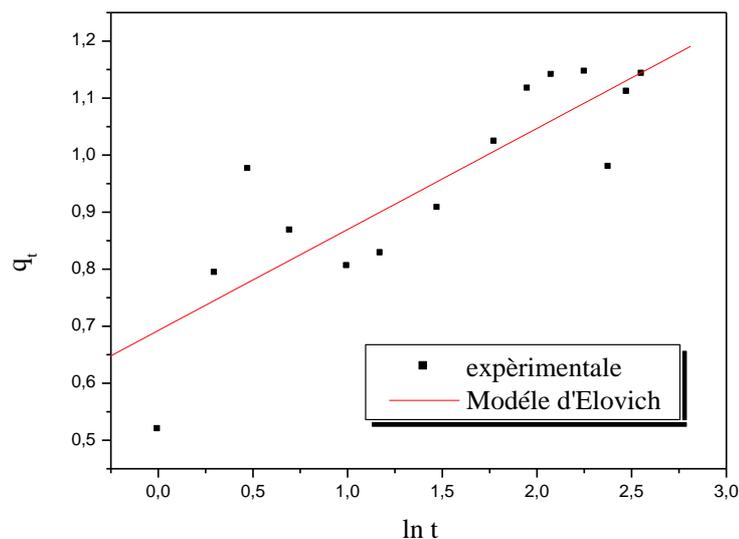


Figure 6.6 modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption du phénol

D'après la figure ci-dessus, on remarque que les données théoriques du modèle s'éloignent des données expérimentales. Le facteur de corrélation est de l'équation linéaire est très faible.

Pour l'examen de la fiabilité des modèles proposés nous avons calculé les facteurs de corrélation des quatre équations ainsi que les constantes cinétique de chaque modèle. Ces derniers sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6.1 Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du phénol (1^{er} ordre, 2^{ème} ordre, la couche diffuse et Elovich)

Modèle Lagrangien	K₁ (min⁻¹)	0.007807
	q_e(mg/g)	0.18543
	Facteur de corrélation R²	-0,5391
Modèle du pseudo second ordre	K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0.5533594
	q_e(mg/g)	1.15129
	Facteur de corrélation R²	0.99691
Modèle de la couche diffuse	k_{int}	0,06429
	D (cm² /s)	1.735 10 ⁻⁹
	Facteur de corrélation R²	0,96656
Modèle d'Elovich	α	-0.9443
	β	1.4429
	Facteur de corrélation R²	0.84754

A partir de ce tableau récapitulatif, on peut conclure que la rétention du phénol par notre support préparé au laboratoire (DCC) est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre indiquant une réaction chimique, (chimiosorption). Mais il peut être représenté aussi par une diffusion intraparticule.

6.2.3 L'effet du pH

L'élimination des polluants par phénomène 'd'adsorption' est reportée dans la littérature comme dépendant du pH, vu que ce dernier influence la charge de surface des supports.

Dans cette expérience, nous avons varié le pH de 2 jusqu'à 10.24 en passant par 4.05, 5.24, et 8, toutes les autres conditions opératoires demeurent constantes.

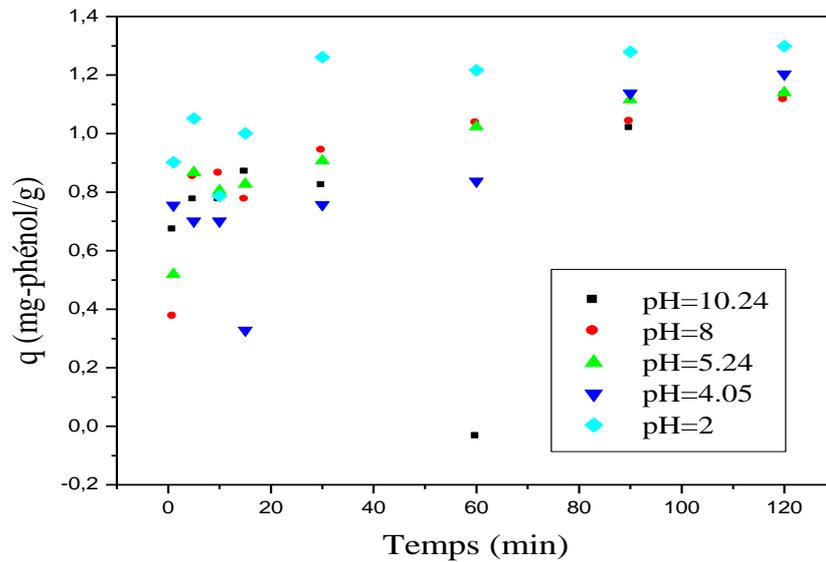


Figure 6.7 l'effet du pH sur l'adsorption du phénol
Conditions : $C_0=20\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

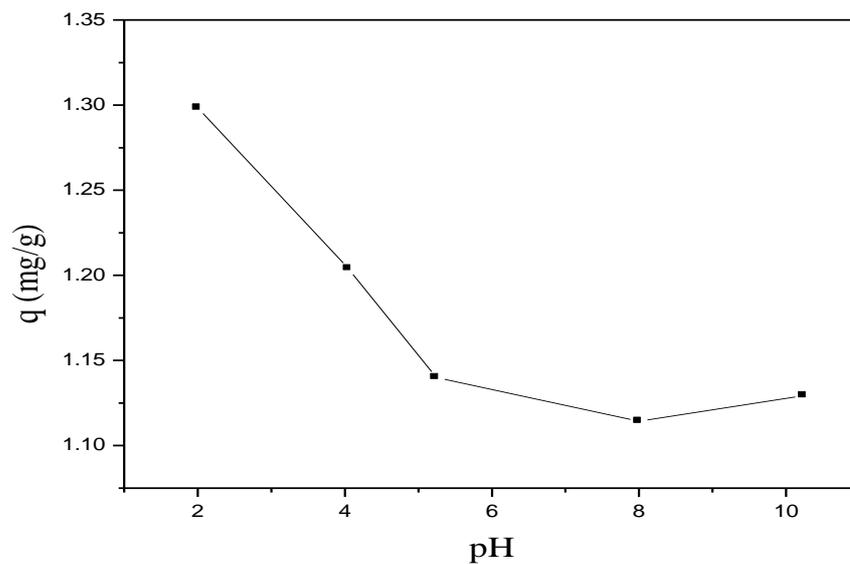


Figure 6.8 L'influence du pH sur la capacité maximale de rétention du phénol

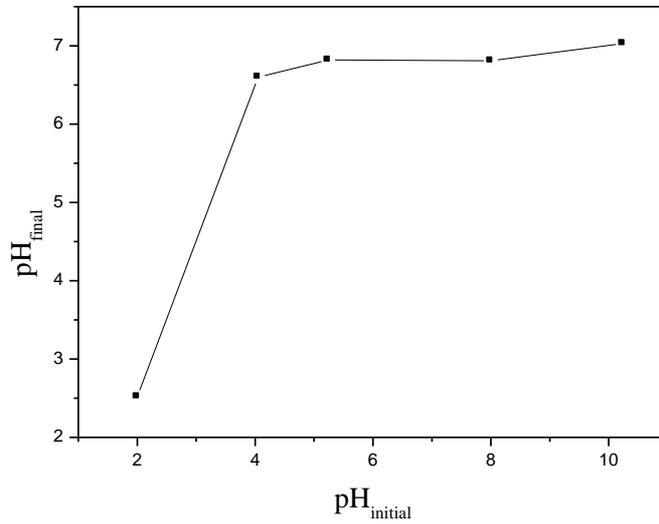


Figure 6.9 La variation du pH final en fonction du pH initial

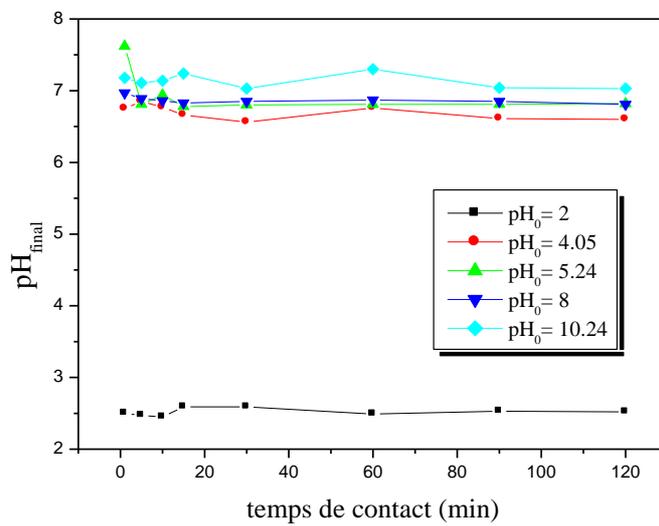


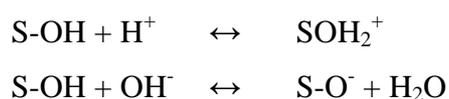
Figure 6.10 La variation du pH final en fonction du temps de contact

A pH fortement acide pH=2, le rendement de la rétention est relativement élevé, il est à son maximum. En augmentant le pH, le taux de rétention diminue graduellement. Il atteint son minimum à pH basique (pH=8).

Lorsque le pH est faible il y a une libération des ions H^+ . La concentration des ions hydrogène H^+ affecte le degré d'ionisation de l'adsorbat phénolique et les propriétés de surface de l'adsorbant. Ceci mène à leur tour aux changements du comportement cinétique du processus d'adsorption. D'après les figures précédentes, il apparaît clairement que le taux de rétention du phénol varie avec le pH. A des valeurs faibles du pH le taux de rétention est très élevé par contre à des valeurs élevées du pH le taux de récupération est faible. Ceci peut être expliqué sur la base de la formation d'une surface positivement chargée et des oxydes négativement chargés sur la surface des oxydes hydroxylés actuels sur la surface de l'adsorbant.

A des valeurs faibles du pH, la seule paire d'électrons de l'atome d'oxygène non dissocié. Le groupement OH dans le cycle benzénique coordonne avec la surface fortement positivement chargée. Un bas pH a tout à fait probablement comme conséquence un abaissement de la charge négative sur la surface de l'adsorbant, de ce fait augmentant l'adsorption de l'adsorbant négativement chargé. Mais à des valeurs du pH plus élevées l'ion dissocié de phénolate ($C_6H_5O^-$) est repoussé par l'oxyde fortement négativement chargé sur la surface [50].

Les réactions de surface suivantes illustrent le comportement probable de notre support [92]



Ainsi la capacité de rétention du phénol diminue comme suit :

$$\mathbf{pH\ 2 > pH\ 4.05 > pH\ 5.24 > pH\ 8 > pH\ 10.24}$$

6.2.4 Effet de la concentration initiale

D'après la revue bibliographique la concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet nous avons considéré les valeurs suivantes : 2, 5, 10, 15, 20, 50, et 100mg/L. les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

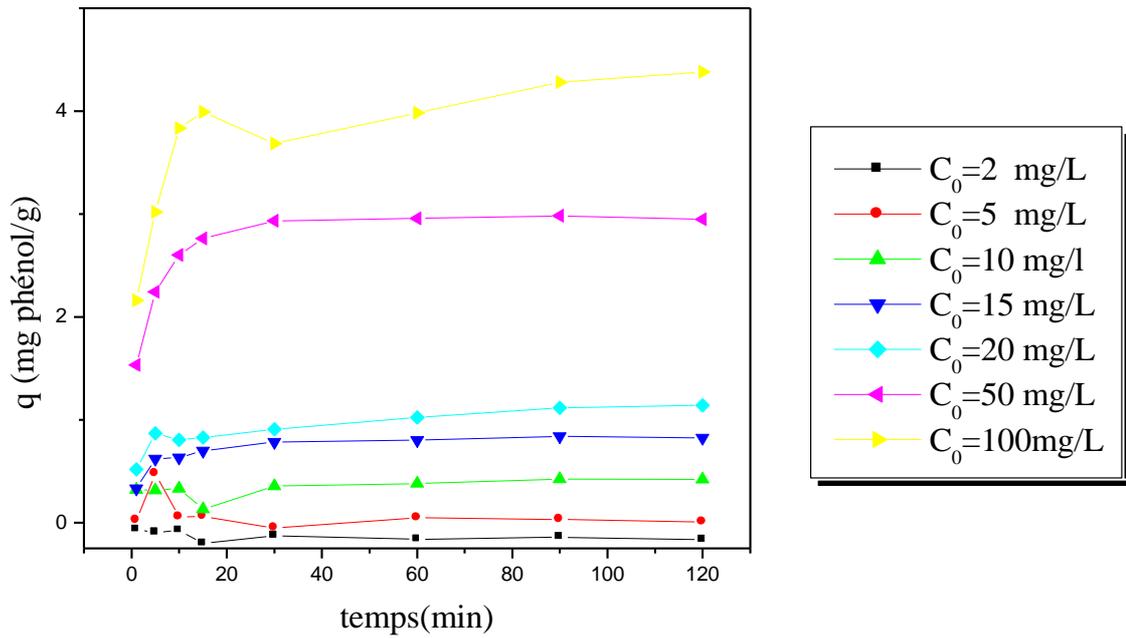


Figure 6.11 de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol
Conditions : pH=5.24 t=120min, 20°C, v=600tr/min, r=10g/l, d<0.1mm

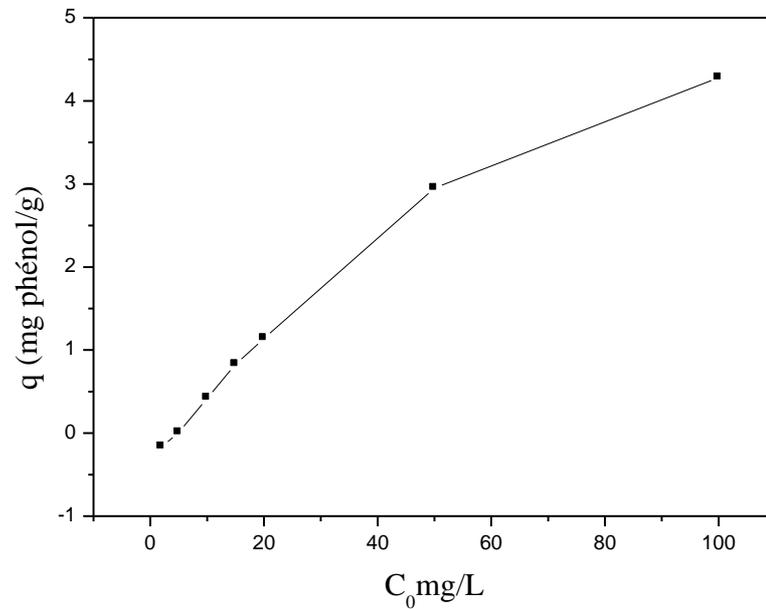


Figure 6.12 L'influence de la concentration initiale sur la capacité maximale de rétention du phénol

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée du polluant. D'après les figures précédentes, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support [94].

6.2.5 Etude de l'équilibre d'adsorption

Rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ de la quantité q de composé adsorbée sur un solide en fonction de la pression partielle P ou de la concentration adsorbable dans le fluide en contact, à une température T donnée.

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du phénol sur notre support préparé au laboratoire (DDC). Nous avons varié la concentration initiale de 2 à 50 mg/L en premier lieu puis de 2 à 100mg/L et enfin de 2 à 500mg/l. Les résultats recueillis sont présentés sur les trois figures suivantes :

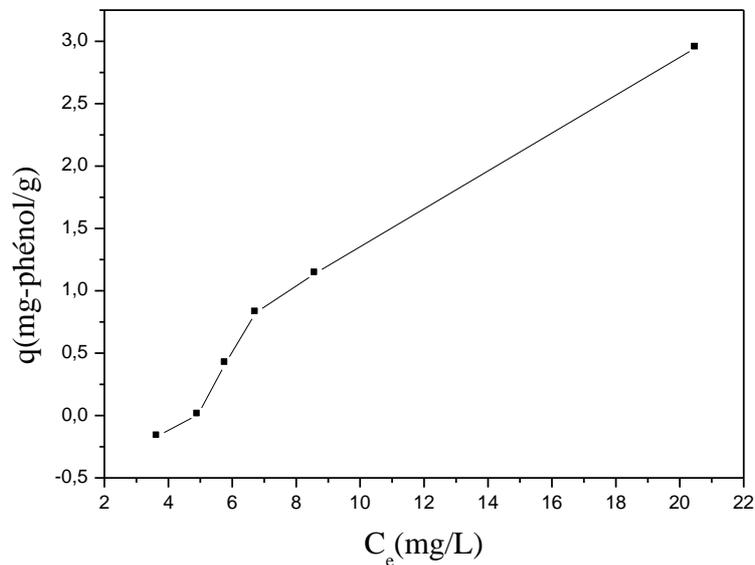


Figure 6.13 L'isotherme d'adsorption du phénol ($C_0=2$ à 50mg/L)

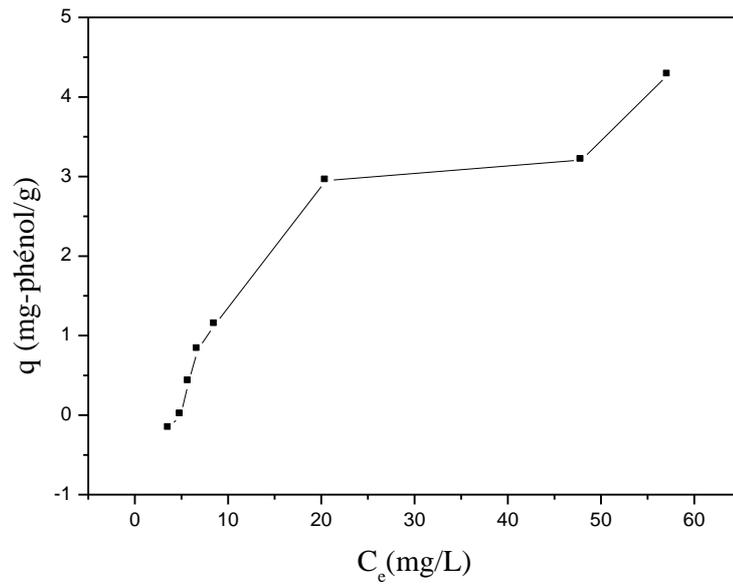


Figure 6.14 L'isotherme d'adsorption du phénol ($C_0=2$ à 100mg/L)

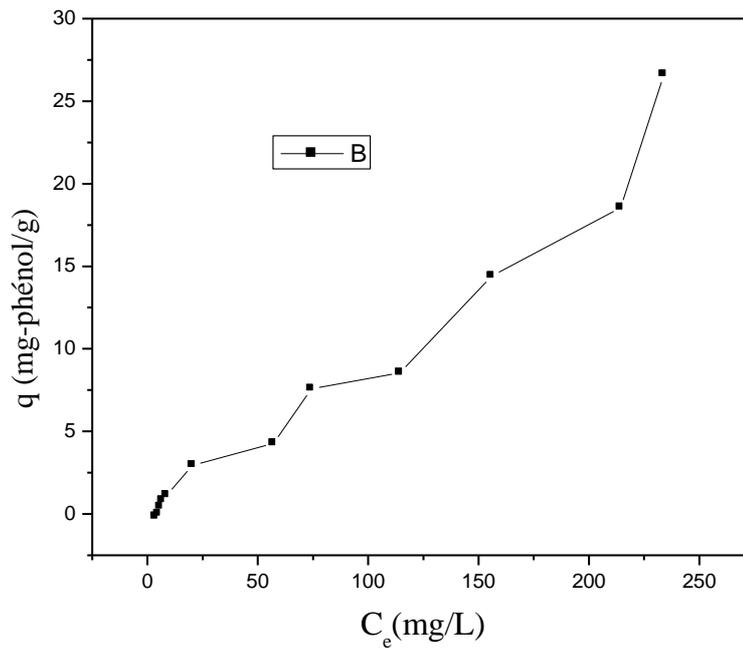


Figure 6.15 L'isotherme d'adsorption du phénol ($C_0=2$ à 500mg/L)

D'après les figures représentées si dessus, on peut remarquer que graphiquement, les données expérimentales montrent une isotherme à multicouches appelée isotherme à marches. Ce type particulier d'isotherme n'entre pas dans la classification classique de Brunauer,

Deming et Teller. LETORT, DUVAL et BONNETAIN [82] ont été parmi les premiers à décrire l'isotherme de type VIII appelée aussi isotherme en escalier ou à marches. Ce modèle présente une augmentation brusque de l'adsorption en une ou plusieurs marches [95]

L'origine de ces marches est la formation sur la surface du solide d'une structure d'adsorbat bidimensionnelle, liquide si elle n'est pas rigoureusement ordonnée, ou solide si la structure est ordonnée. Le phénomène d'adsorption correspond alors à la condensation de l'adsorbat. Les interactions mises en jeu sont donc principalement non pas des interactions solide-adsorbat comme dans les modèles de Langmuir ou BET mais des interactions 'latérales' adsorbat-adsorbat négligées dans les modèles classiques. Ce résultat est en accord avec l'étude établie par M.L. SOTO et A. MOURE dans l'étude de l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon [96].

L'existence de plusieurs marches correspond à l'existence de plusieurs phases bidimensionnelles successives [monocouche 1 sur solide], [monocouche 2 sur monocouche 1]. Jusqu'à présent il n'y a pas de modèle théorique qui caractérise ce type d'adsorption à plusieurs étages. Mais dans le but d'identifier le mécanisme de rétention au premier étage ($C_0 = 2$ à 100 mg/L), et identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption du phénol sur les DCC nous avons testé quatre modèles théoriques sur nos résultats expérimentaux. A savoir Langmuir, Freundlich, BET et le modèle de Temkin. Les paramètres calculés sont représentés sur le tableau (6.2).

6.2.5.1 L'isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [97, 98] est décrit par la relation ci-dessous :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6.9)$$

Où : $RT/b = B$ (constante de Temkin)

Les données expérimentales calées sur ce modèle donnent la figure suivante :

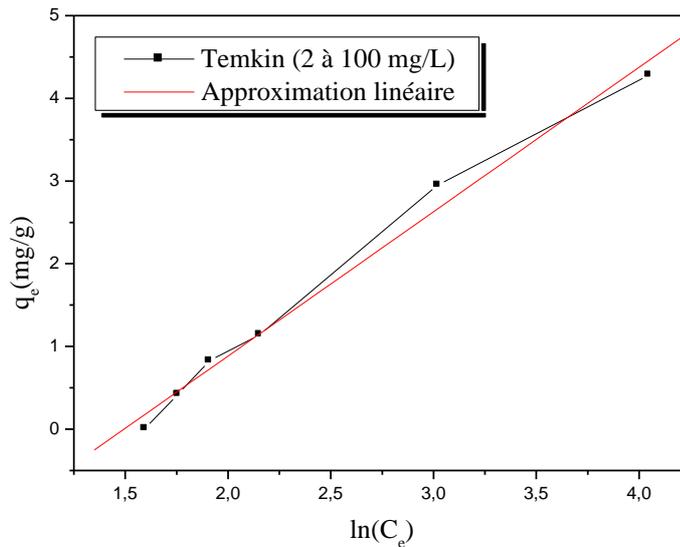


Figure 6.16 Modèle de Temkin de l'adsorption du phénol ($C_0=2$ à 100mg/L)

D'après cette figure on voit que l'isotherme d'adsorption du phénol peut être représentée par une isotherme de Temkin, les données théoriques se rapprochent des données réelles.

6.2.5.2 L'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

Si on prend l'isotherme de 2 à 100mg/L , son allure correspond à une isotherme du type IV selon la classification de Brunauer et all. Cette isotherme présente une altération de la forme typique du type II ainsi qu'un phénomène d'hystérèse dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation capillaire anticipée.

L'équation de la BET [82] est donnée par la formule suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K(C/C_0)}{(1-\frac{C}{C_0})[1+(K-1)\frac{C}{C_0}]} \quad (6.10)$$

Où :

q : la capacité de rétention au temps t ;

q_m : la capacité de rétention monomoléculaire ;

C : la concentration au temps t

C_0 : la concentration initiale ;

K : La constante d'adsorption

La forme linéaire de cette équation est donnée ci-dessous :

$$\frac{C}{q(C_0-C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C}{C_0} \right] \quad (6.11)$$

La représentation graphique de cette équation est donnée ci dessous :

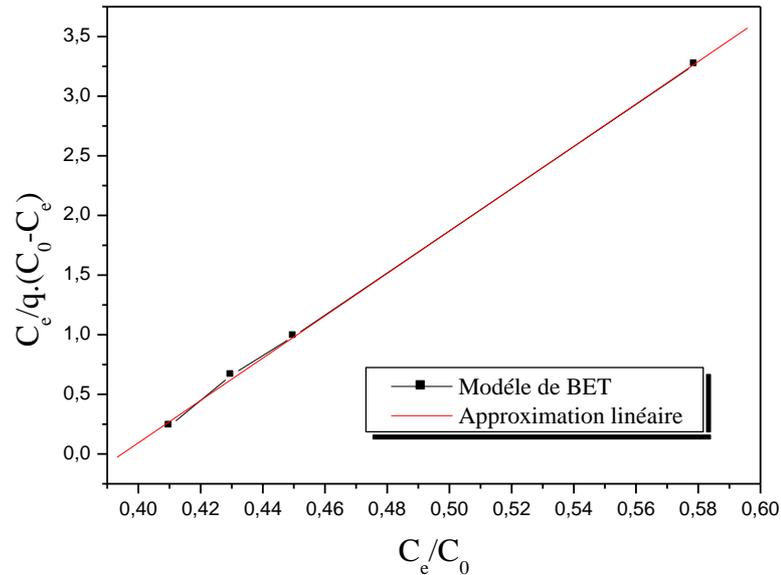


Figure 6.17 La forme linéaire de l'isotherme BET de l'adsorption du phénol

D'après cette figure on voit clairement que le phénomène d'adsorption est mieux représenté par une isotherme à multicouches. Ce modèle donne un facteur de corrélation de 0.99975. La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre de la monocouche q_m ($q_m=1.154689$ mg/L) coïncide avec la valeur expérimentale qui est de 1.1456822 mg/g.

Tableau 6.2 : Paramètres de différents modèles d'isothermes

	Langmuir	Freundlich	BET	Temkin
R²	0,5889	0,72916	0,99975	0,99447

D'après ce tableau on peut conclure que l'isotherme d'adsorption du phénol sur les DCC est une isotherme à escaliers, Chaque escalier est représenté par une BET.

6.2.6 L'effet de la granulométrie

Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du support sur le phénomène de rétention du phénol, nous avons considéré quatre diamètres : $d=0.5\text{mm}$, $0.355<d<0.45\text{mm}$, $0.315<d<0.355\text{mm}$, et $d<0.125\text{mm}$. Enfin nous avons aboutis aux résultats présentés sur la figure suivante :

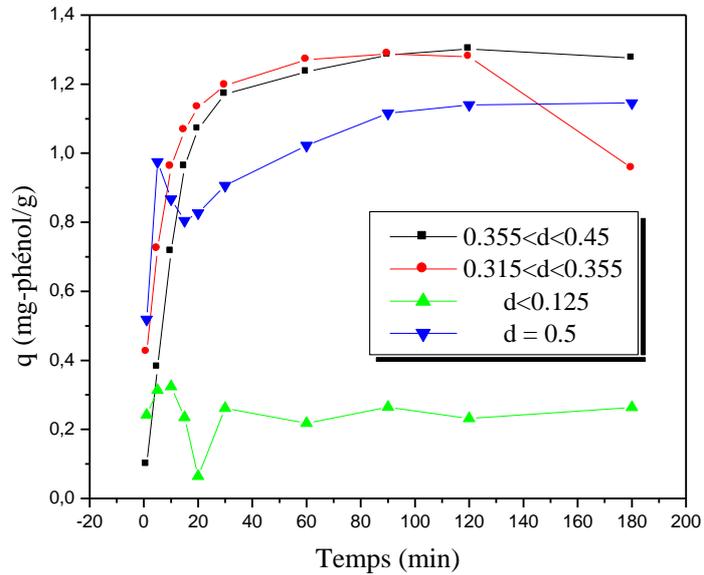


Figure 6.18 l'effet de la granulométrie sur l'adsorption du phénol
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 5.24$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$

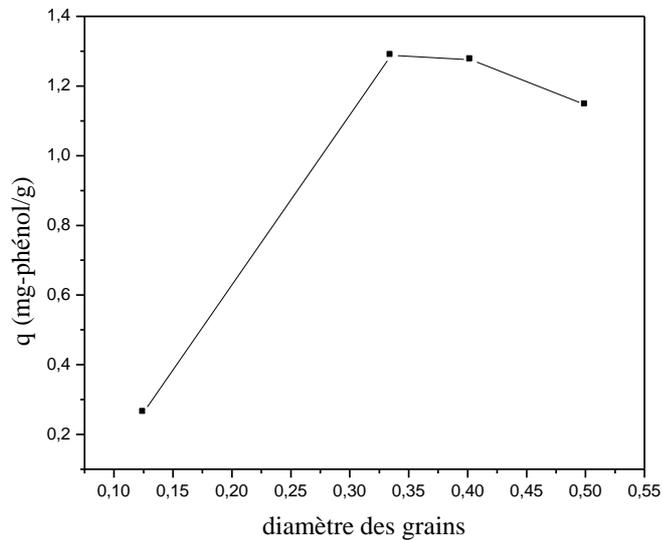


Figure 6.19 L'influence du diamètre des grains sur la rétention du phénol

D'après les figures représentés ci-dessus, on remarque que le taux de rétention est important quant la taille des particules est petite. Ceci est relatif à la surface spécifique de l'adsorbant qui augmente avec la diminution du diamètre des grains. Mais il existe une valeur optimale 0.45mm au delà de laquelle la rétention diminue.

6.2.7 L'effet du rapport solide/liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide, nous avons varié la quantité du support en gardant le volume de la solution constant.

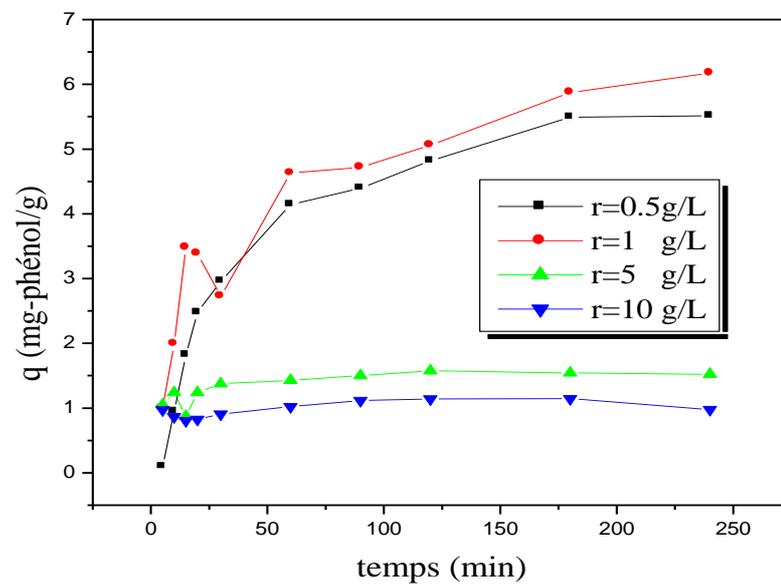


Figure 6.20 L'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du phénol
Condition : $C_0=20\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 5.25$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $d<0.1\text{mm}$

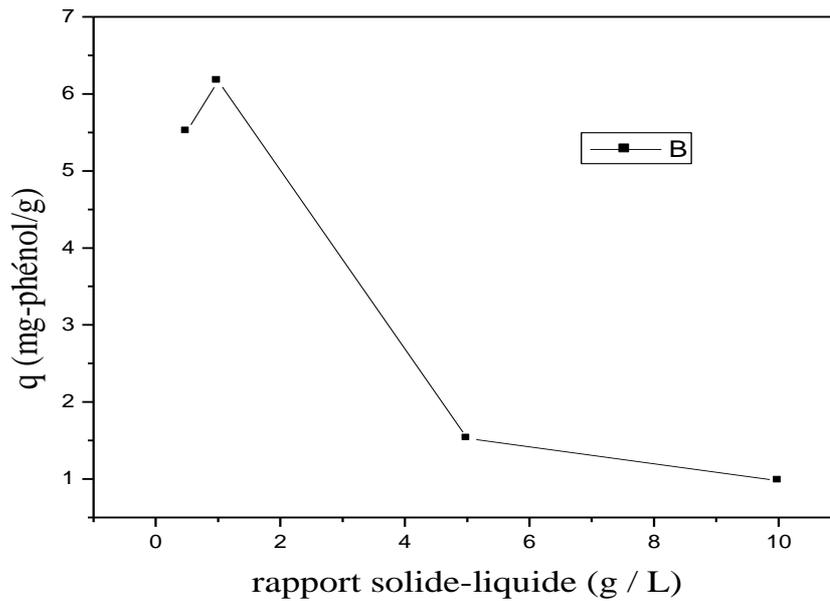


Figure 6.21 L'influence du rapport solide / liquide sur la capacité maximale de rétention du phénol

D'après les deux figures précédentes, on remarque l'existence de deux intervalles d'évolution ; le premier [0.5g/L, 1g/L] montre une augmentation du taux de rétention avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite [99] ; par contre le deuxième [5g/L, 10g/L] nous indique que la rétention diminue quant la quantité du support augmente. Donc il ya une valeur optimale qui est de 1g/L. Ceci est confirmé par K.AL-MALAH dans [100].

6.2.8 La comparaison avec d'autres supports :

Afin d'examiner l'efficacité de notre support, nous avons considéré trois supports : le charbon actif industriel CAI, les noyaux de dattes calcinés NDC et les déchets de céréales calcinés DCC

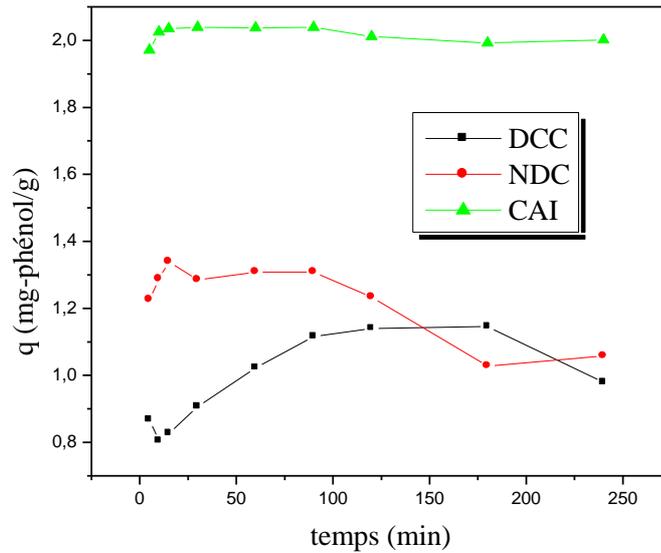


Figure 6.22 Comparaison de l'adsorption du phénol avec d'autres supports

D'après cette figure, on remarque qu'au bout de 100 minutes à peu près le taux de rétention du phénol par les déchets de céréales calcinés (DCC) peut atteindre le tiers du taux obtenu par le charbon actif industriel (CAI). Aussi les noyaux de dattes calcinés (NDC) ont un taux d'adsorption qui atteint la moitié de celui du charbon actif industriel (CAI) au bout de 15 minutes.

6.3 Les cations métalliques

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre support préparé au laboratoire (DCC) vis-à-vis des polluants inorganiques, nous avons considérés les cations métalliques suivants : le cuivre, le zinc et le cadmium.

Afin d'examiner et comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention des métaux lourds considérés sur les déchets de céréales calcinés, divers tests ont été effectués pour permettre de quantifier la capacité de récupération de ce support. Le programme expérimental a été organisé comme suit :

- La première partie a pour objectif l'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico chimiques à savoir : le temps de contact, le pH, la concentration initiale, la

vitesse d'agitation, la température, la granulométrie, le rapport solide/liquide, sur le phénomène de rétention ;

- La deuxième partie vise la détermination des isothermes d'adsorption des trois cations métalliques ;
- La troisième partie concerne l'étude de l'aspect cinétique de la rétention des métaux lourds ;
- La quatrième partie concerne la comparaison de l'efficacité de notre support par rapport à d'autres adsorbants ;
- La cinquième partie étudie l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis des cations métalliques (cuivre, zinc et cadmium)
- La sixième partie aborde l'identification du phénomène de rétention des cations métalliques sur les DCC.

6.3.1 Effet du temps de contact

Le phénomène étudié consiste en un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans réaction aucune en apparence. L'étude consiste à la mise en contact, en batch, du polluant à étudier et l'adsorbant considéré, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide. Les résultats pour les trois polluants étudiés sont représentés sur les figures suivantes :

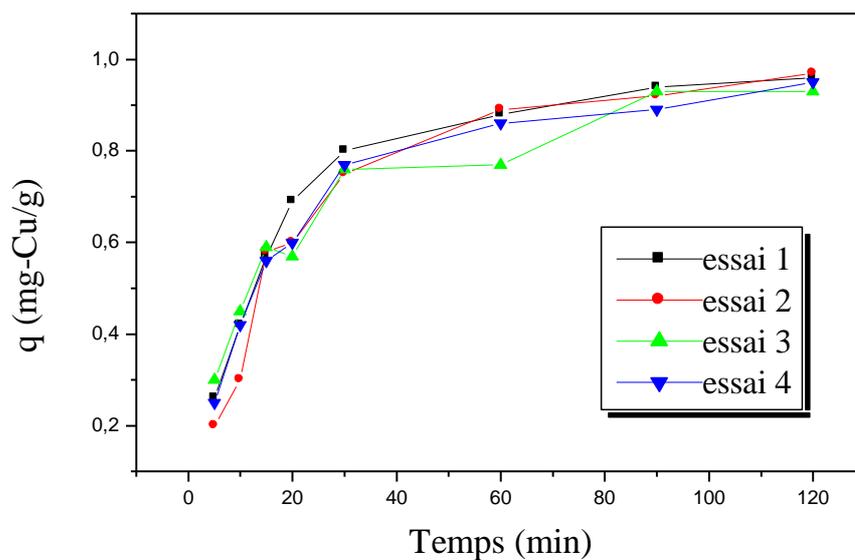


Figure 6.23 l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Cuivre
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, pH6, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

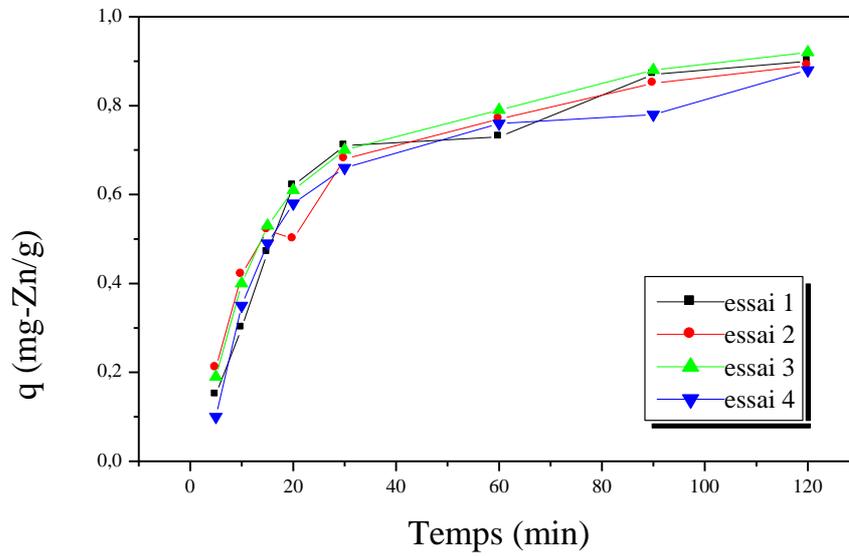


Figure 6.24 l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Zinc
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, pH6, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

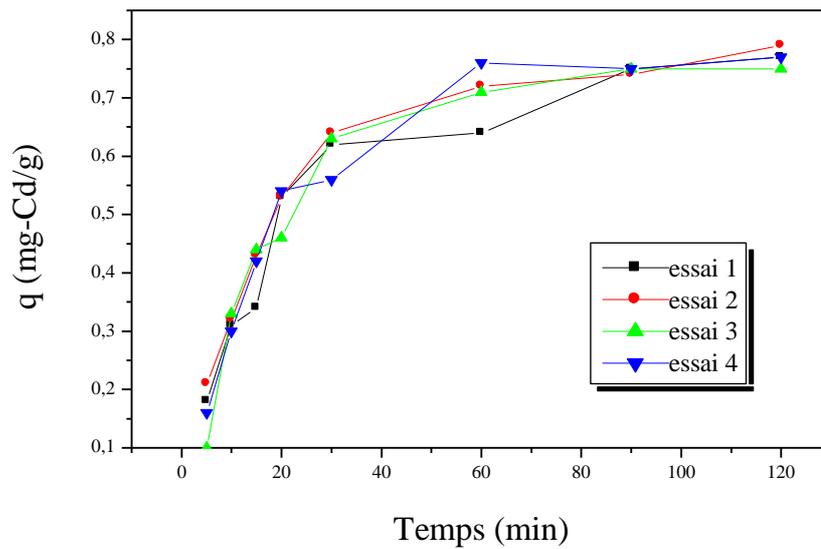


Figure 6.25 l'effet du temps d'agitation sur la rétention du Cadmium

Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

La rétention q , étant le rapport de la différence des concentrations aux temps t et $t+\Delta t$ au poids de l'adsorbant. La courbe suggère une forme hyperbolique de type courbe de saturation. Les résultats montrent un pourcentage élimination de 70 à 80% pour les 3 éléments, après un temps de contact de 30 min. Les courbes montrent également que le taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience et s'amointris au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Les données expérimentales des trois éléments ont été calées sur un modèle de type hyperbolique de forme ($q = P1*t / (P2 + t)$). Cet exercice permet de déterminer la capacité maximale de l'adsorbant vis à vis de l'élément considéré, qui est égale à $P1$. Les résultats de ce calage sont présentés dans le tableau suivant. Ils montrent que l'affinité du support vis à vis de ces éléments est dans l'ordre suivant, $\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Cd}$, comme il sera vu au paragraphe traitant de la sélectivité.

Les résultats du calage suggèrent que le cuivre est le plus adsorbé.

Tableau 6.3 Valeurs théorique de la capacité maximale d'adsorption du Zn, Cd et Cu

Eléments	Capacité Maximale (mg/g)
Zn	1.046
Cd	0.882
Cu	1.092

6.3.2 Etude de la cinétique

Afin de déterminer la nature de la cinétique d'adsorption des polluants inorganiques considérés à savoir le Cuivre le Zinc et le Cadmium, nous avons suivi les mêmes étapes que

pour le polluant organique (phénol) c'est-à-dire les test sur les quatre modèles cinétiques (modèle du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, modèle de la couche diffuse et le modèle d'Elkovich.

6.3.2.1 La cinétique du Cuivre

Les résultats expérimentaux sont calés sur les différents modèles cités ci-dessus. Les figures représentatives de chacun d'eux sont les suivantes :

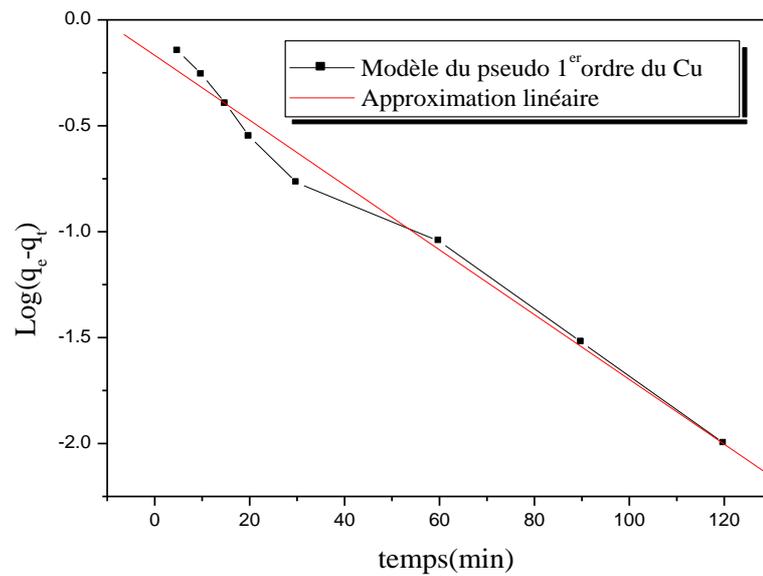


Figure 6.26 modèle cinétique du pseudo premier ordre du Cuivre

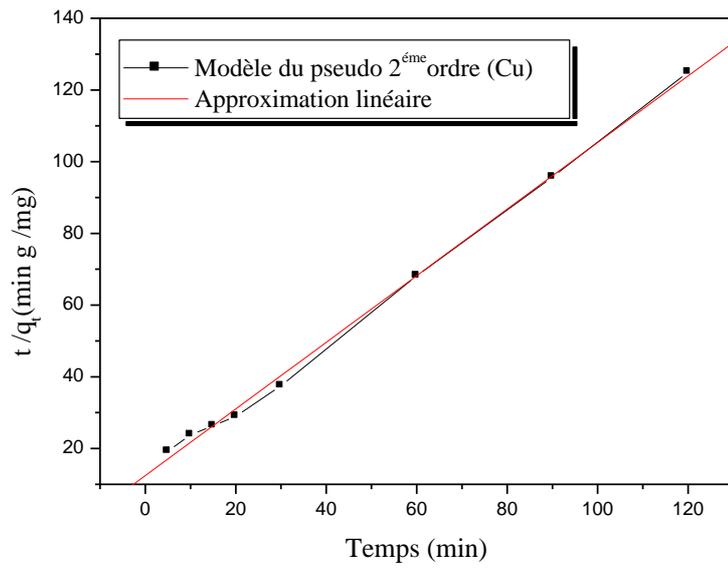


Figure 6.27 modèle cinétique du pseudo deuxième ordre du Cuivre

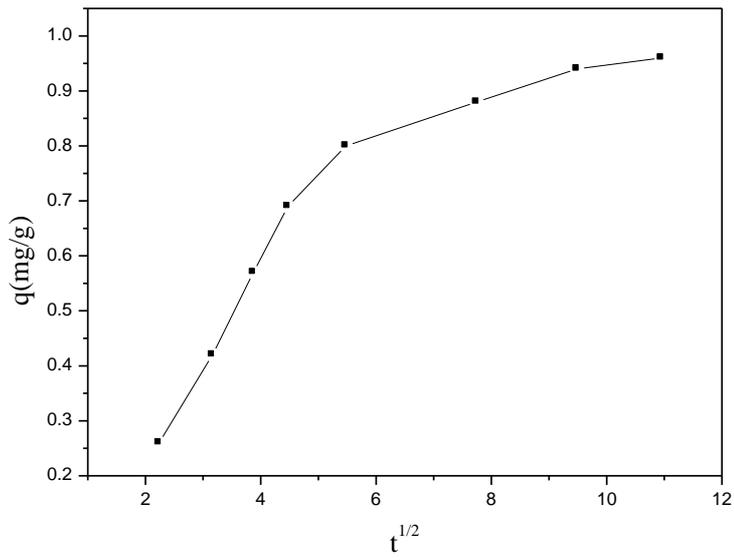


Figure 6.28 modèle cinétique de la couche diffuse du Cuivre

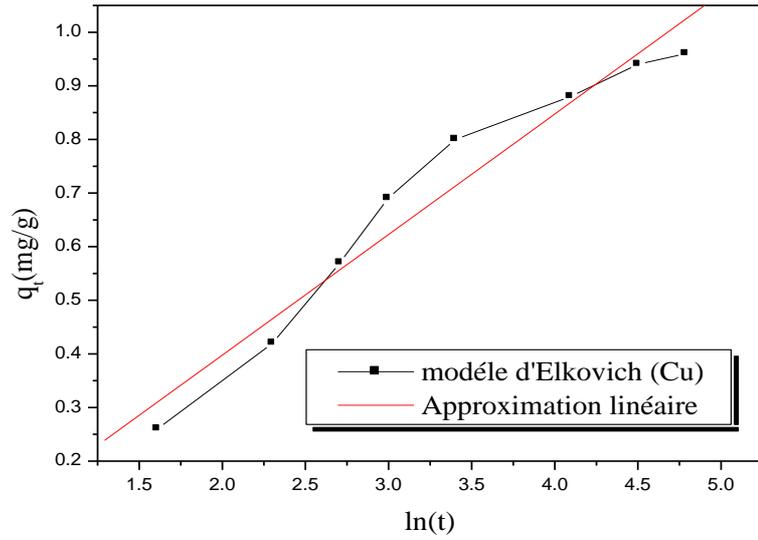


Figure 6.29 Modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption du Cuivre

6.3.2.2 La cinétique du Zinc

Les résultats expérimentaux de la rétention du Zinc sont testés sur les quatre modèles considérés. Il en résulte les figures suivantes :

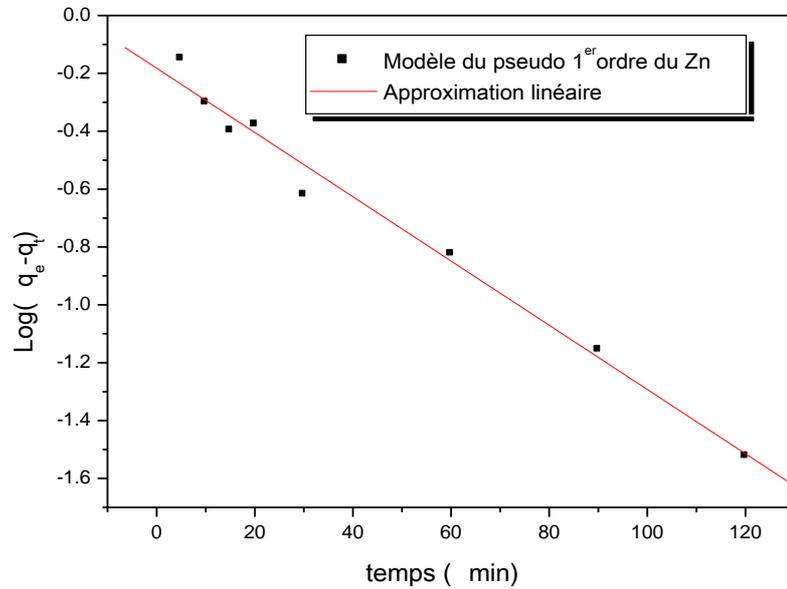


Figure 6.30 modèle cinétique du pseudo premier ordre du Zinc

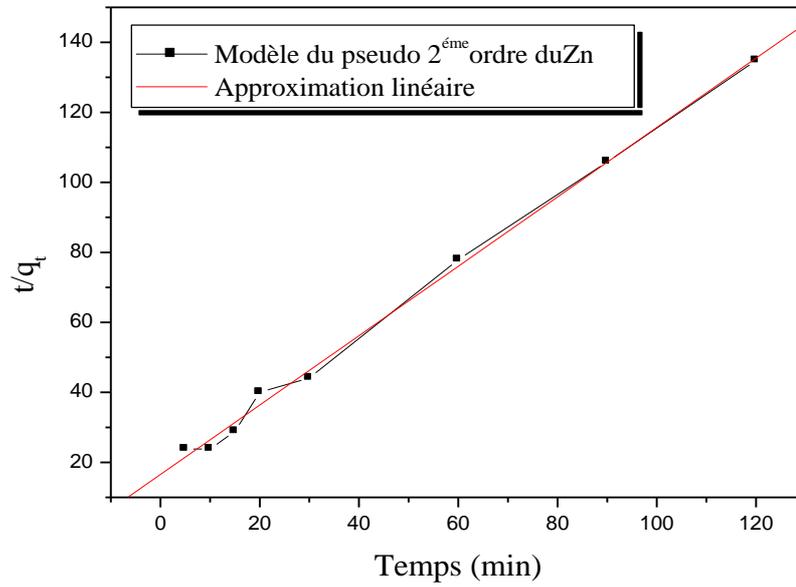


Figure 6.31 Modèle cinétique du pseudo second ordre du Zinc

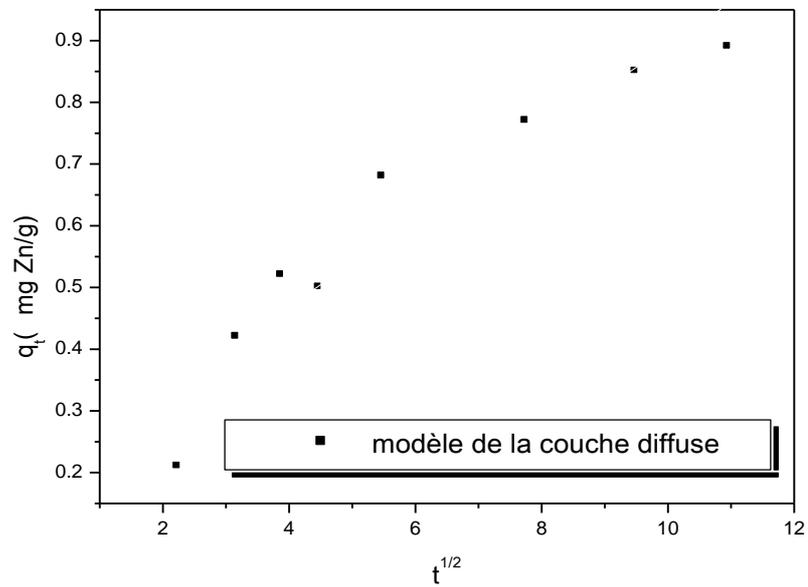


Figure 6.32 Modèle de la couche diffuse de l'adsorption du Zinc

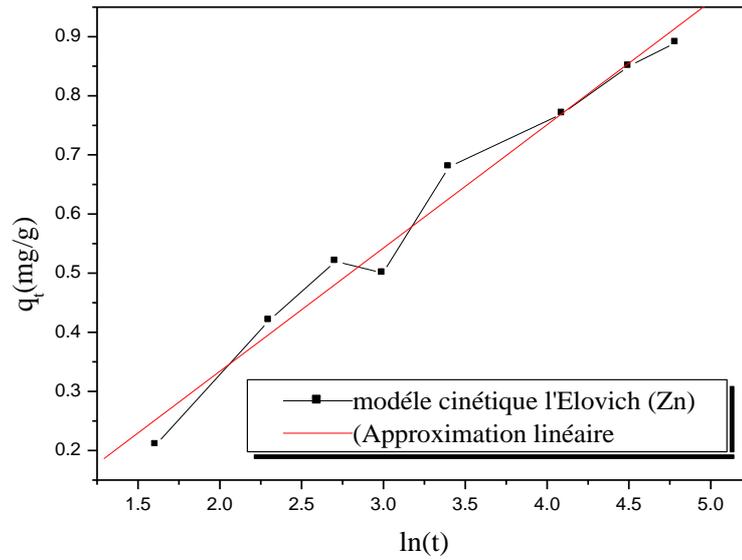


Figure 6.33 Modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption du Zinc

6.3.2.3 La cinétique du Cadmium

Le test des données expérimentales de l'adsorption du Cadmium les DCC sur les modèles cinétiques considérés donne les figures suivantes :

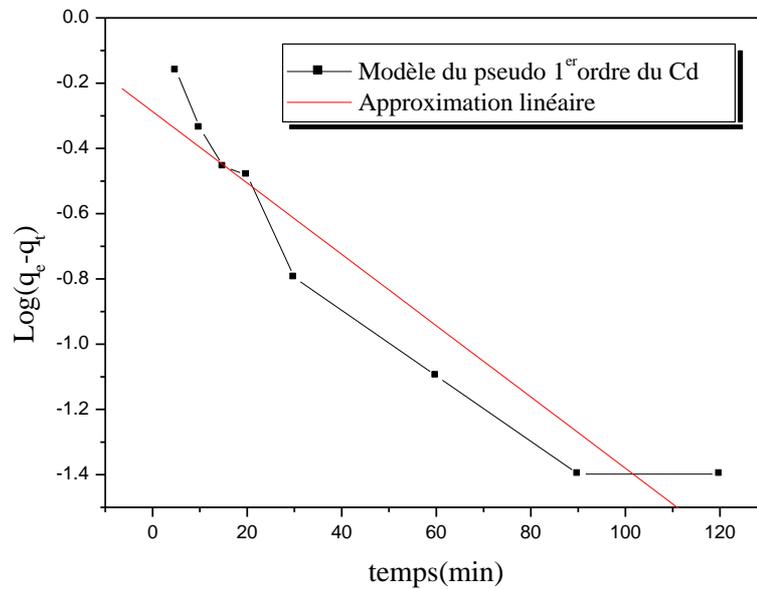


Figure 6.34 Modèle cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Cadmium

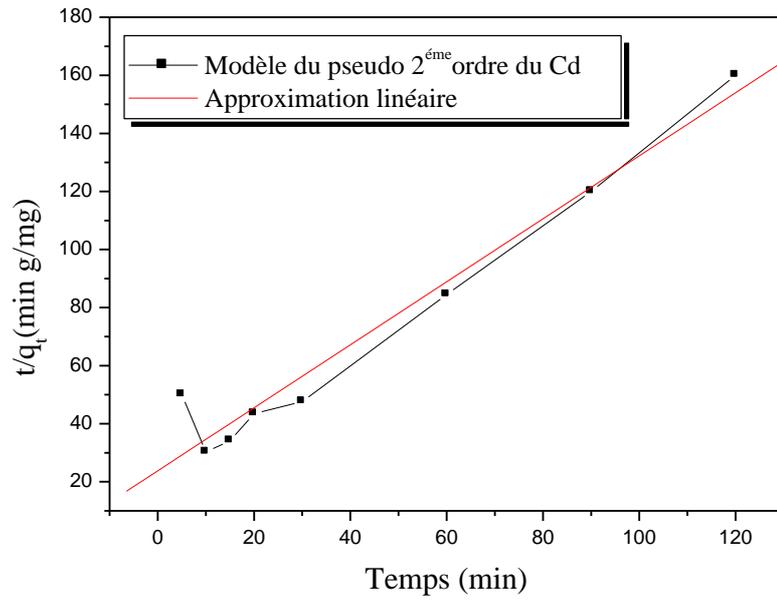


Figure 6.35 modèle cinétique du pseudo second ordre du Cadmium

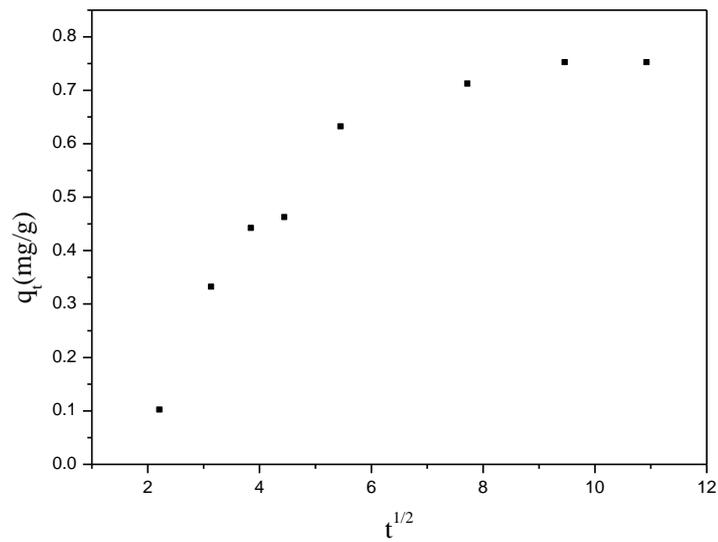


Figure 6.36 Modèle cinétique de la couche diffuse de l'adsorption du Cadmium

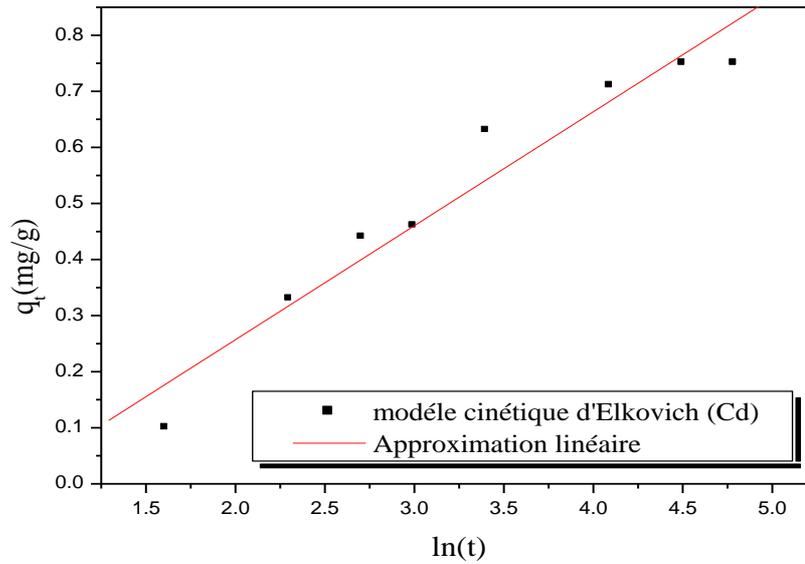


Figure 6.37 Modèle cinétique d'Elkovich de l'adsorption du Cadmium

Tableau 6.4 Les constantes cinétiques du Cu, Zn et Cd des quatre modèles testés

		Cuivre	Zinc	Cadmium
Modèle du pseudo 1 ^{er} ordre	K₁ (min⁻¹)	0.03111	0.02556	0.02372
	q_e (mg/g)	0.67928	0.65688	0.51604
	Facteur de corrélation R²	-0.99293	-0.9924	-0.95317
Modèle du pseudo 2 ^{ème} ordre	K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0.26347	0.24392	0.22252
	q_e (mg/g)	1.07609	1.00855	0.92159
	Facteur de corrélation R²	0.99897	0.99833	0.97935
Modèle diffusionnel	k_{int}	0.17205	0.14034	0.15452
	Facteur de corrélation R²	0.9931	0.97654	0.97775
	D (cm² /s)	≤ 2.6 10 ⁻⁹	≤ 2.6 10 ⁻⁹	≤ 2.6 10 ⁻⁹
Modèle d'Elkovich	α	0.17852	0.13998	0.09747
	β	4.44820	4.79547	4.92125
	Facteur de corrélation R²	-0.99244	0.98803	0.97055

A partir de la régression linéaire des tests précédents, on peut remarquer que graphiquement les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre et du modèle d'Elkovich. Et ceci est valable pour les trois polluants inorganiques considérés. Cela apparaît sur les valeurs de différents facteurs de corrélation (les facteurs de corrélation du modèle du premier pseudo ordre et le modèle d'Elkovich ne donnent pas de valeurs raisonnables). Pour le modèle de la couche diffuse, nous avons calculé la pente de la partie droite de la courbe. Cette pente représente la constante cinétique k_{int} . D'après le tableau 6.4 les valeurs de facteurs de corrélation du deuxième modèle sont plus élevées que celle du troisième.

La valeur expérimentale de la capacité de rétention à l'équilibre q_e ($q_{eCu}=1.092$, $q_{eZn}=1.046$ et $q_{eCd}=0.882$ mg/g) est presque égale à celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre ($q_{eCu}=1.076$, $q_{eZn}=1.0085$ et $q_{eCd}=0.9215$ mg/g). Donc on peut conclure que la cinétique d'adsorption du Cuivre, Zinc et Cadmium est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre. La valeur du coefficient de diffusion D ($D=0.03 r_0^2 / t_{1/2}$) pour les trois éléments est la même parce que l'équilibre est atteint après 30 min de contact pour les trois polluants. Cette valeur est $\leq 2.603 \cdot 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ ($r_0 \leq 0.0125 \text{ cm}$), cela indique que le processus d'adsorption peut être présenté par le modèle diffusionnel. Ce résultat se concorde avec la conclusion de Lecheng Lei et al [93].

D'après le tableau on peut remarquer, aussi que les DCC ont une affinité vis-à-vis des trois éléments qui va dans l'ordre suivant : Cuivre > Zinc > Cadmium. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'étude de Prashant Srivastava [101,102] sur la compétition de l'adsorption de certains métaux lourds sur la kaolinite.

6.3.3 L'effet du pH

L'élimination des métaux par phénomène 'd'adsorption' est reportée dans la littérature comme dépendant du pH [103], vu que ce dernier influence la charge de surface des supports. Dans cette étude le pH s'est vu varié de 1 à 10 en passant par 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8 et ceci pour les trois éléments considérés. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous :

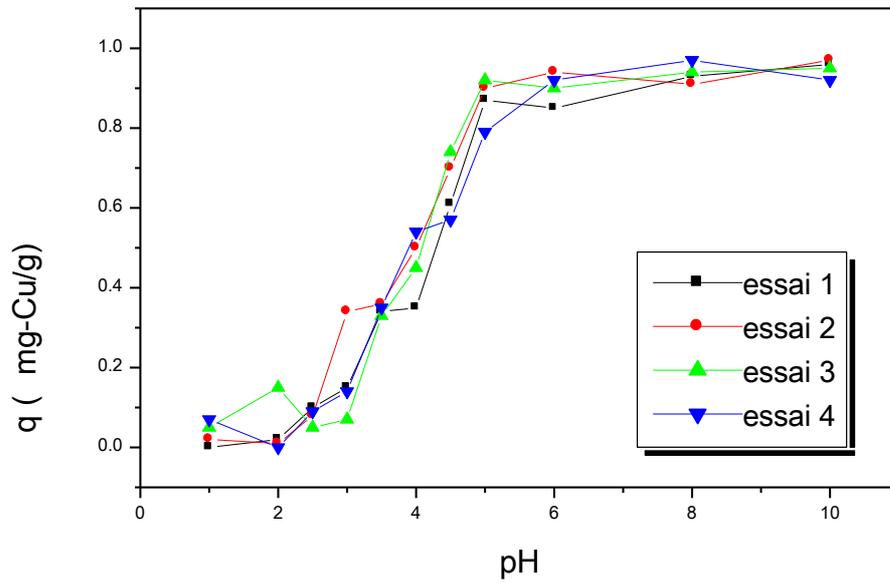


Figure 6.38 l'effet du pH sur l'adsorption du Cuivre
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

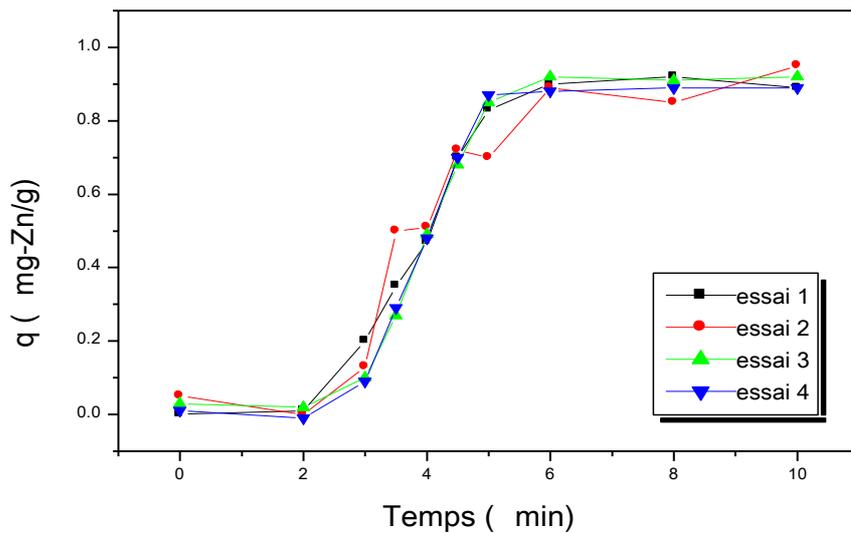


Figure 6.39 l'effet du pH sur l'adsorption du Zinc

Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

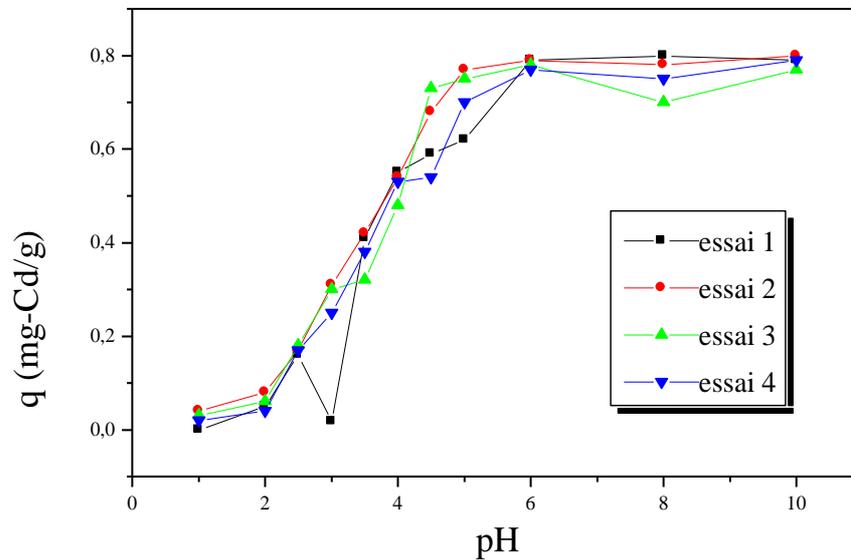


Figure 6.40 l'effet du pH sur l'adsorption du Cadmium

Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

On peut remarquer que le pH a une grande influence sur le taux d'adsorption.

Suivant les figures précédentes, on remarque qu'aux faibles valeurs du pH, le taux d'adsorption est négligeable, il est autour de 4% à $\text{pH}=1$ pour le Cu, de 4% à $\text{pH}=2$ pour le Cd et enfin égale à 1% à $\text{pH}=2$ pour le zinc. En augmentant le pH de 3 à 4 unités, le taux de rétention atteint pratiquement les niveaux de 90%, 70% et 87% pour respectivement le Cu, le Cd et le Zn, en d'autres termes le pourcentage augmente rapidement entre ces pH.

Après $\text{pH} 5$, la capacité de rétention augmente graduellement et demeure constante aux valeurs élevées du pH. Ceci est relatif à la charge de la surface qui est très dépendante du pH de la solution [63].

En effet, Budunova & al [48] considère que le point isoélectrique du support est situé dans la zone des pH correspondant à l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption. Pour le support utilisé dans ces expériences le point isoélectrique est entre $\text{pH} 2$ et 5 . Certains auteurs ont trouvé que la valeur du pH au point isoélectrique de différents carbones est entre 4.75-7.10 comme cité par Budunova [48].

Aux faibles pH, la concentration des $[H^+]$ est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des $[H^+]$, avec les Zn^{2+} , (Cd^{2+}, Cu^{2+}) pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement, donc après il y a une répulsion électrostatique entre les cations Zn^{2+} , (Cd^{2+}, Cu^{2+}) et la surface qui a acquis une charge positive.

Après le pH 2 la concentration des H^+ diminue par contre celle des ions Zn^{2+} (Cd^{2+}, Cu^{2+}) reste constante, ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption.

A pH élevé, on a la surface chargée négativement et l'élément demeure chargé positivement $ZnOH^+$, $(CdOH^+, CuOH^+)$. En plus des forces électrostatiques attractives, l'existence des forces chimiques attractives n'est pas exclue. Ceci est en accord avec les observations établis par K. Anoop Krishnan [104] et R. Y. Steafanova [105].

6.3.4 Effet de la concentration initiale

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur le phénomène de rétention, car elle aussi semble avoir une influence assez importante sur le processus d'adsorption, nous avons considéré des valeurs allant de 1 à 25 mg/l en passant par 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 17, et 20 mg/L. Les résultats obtenus pour les trois éléments minéraux sont représentés sur les figures suivantes :

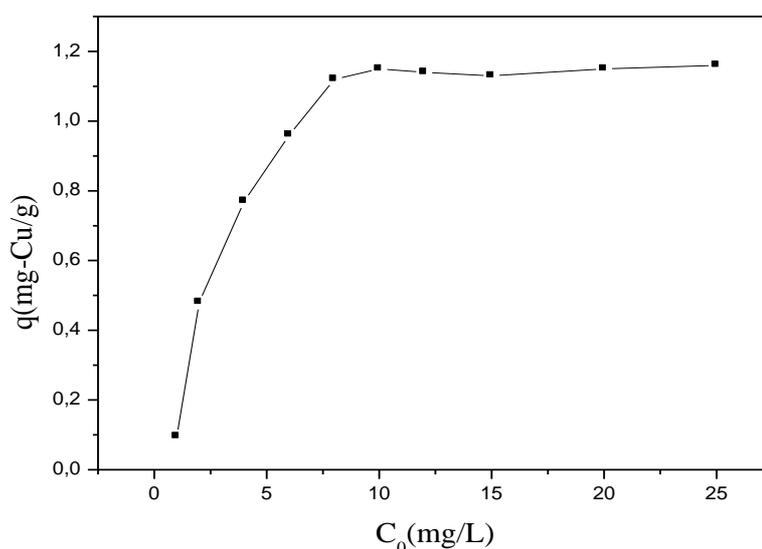


Figure 6.41 l'effet de la concentration initiale du Cuivre
Conditions : $t=120$ min, $pH6$, $20^\circ C$, $v=600$ tr/min, $r=10$ g/l, $d<0.1$ mm

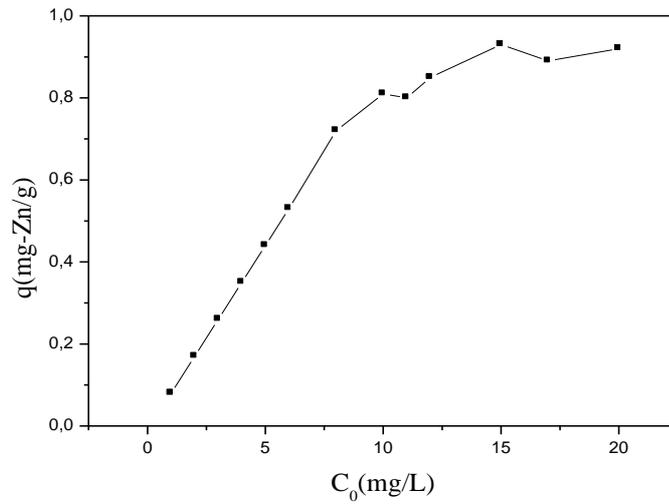


Figure 6.42 l'effet de la concentration initiale du Zinc
Conditions : $t=120\text{min}$, $\text{pH}6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

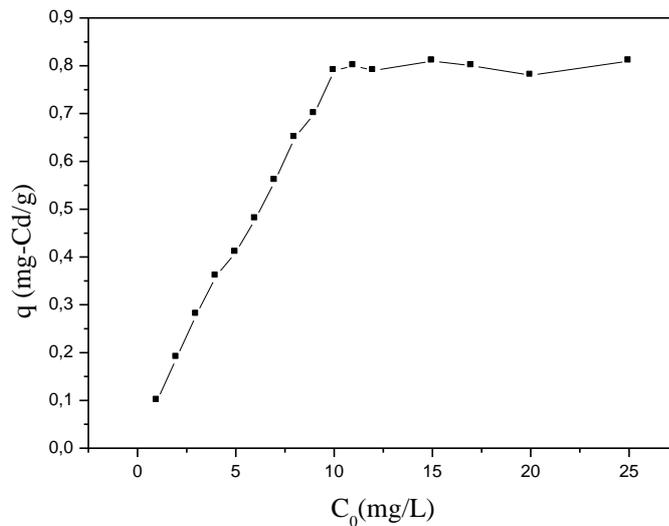


Figure 6.43 l'effet de la concentration initiale Cadmium
Conditions : $t=120\text{min}$, $\text{pH}6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

Les courbes indiquent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations (de 1 à 10mg/L). La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et les cations métalliques. Puis un plateau d'équilibre

commence à apparaître quand la concentration initiale atteint la valeur de 10mg/L. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

6.3.5 L'isotherme d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption nous avons porté l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre (maximal) q (mg/g), pour chaque concentration initiale considérée, de nos trois éléments minéraux, en fonction des concentrations d'équilibre C_e (mg/L).

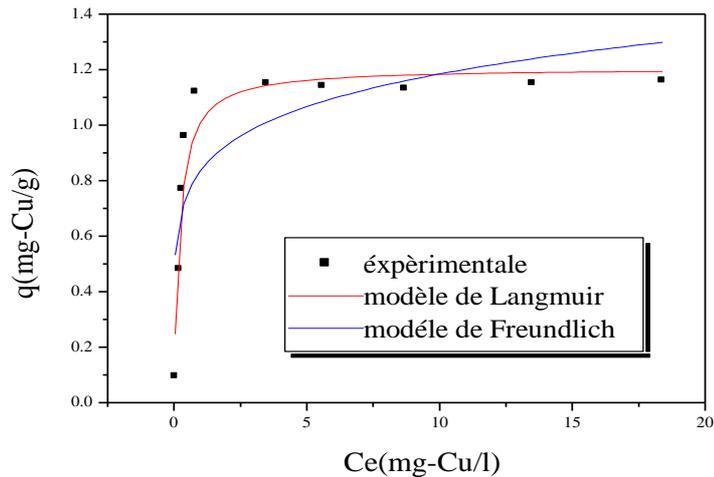


Figure 6.44 l'isotherme d'adsorption du Cuivre

Conditions : $t=120\text{min}$, $\text{pH}6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

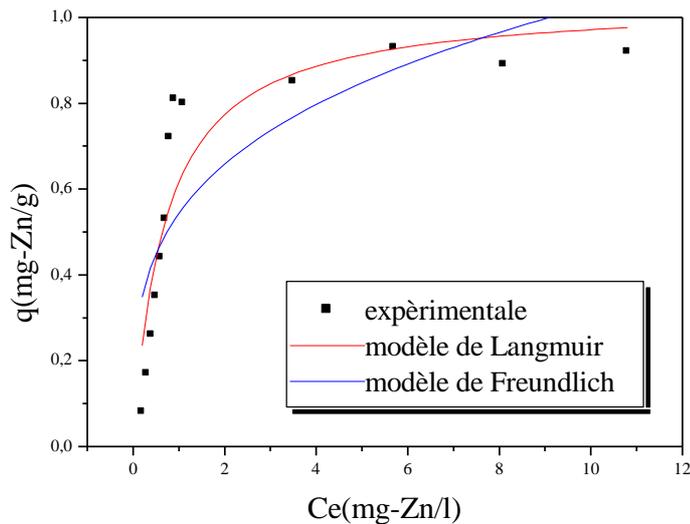


Figure 6.45 l'isotherme d'adsorption du Zinc

Conditions : $t=120\text{min}$, $\text{pH}6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

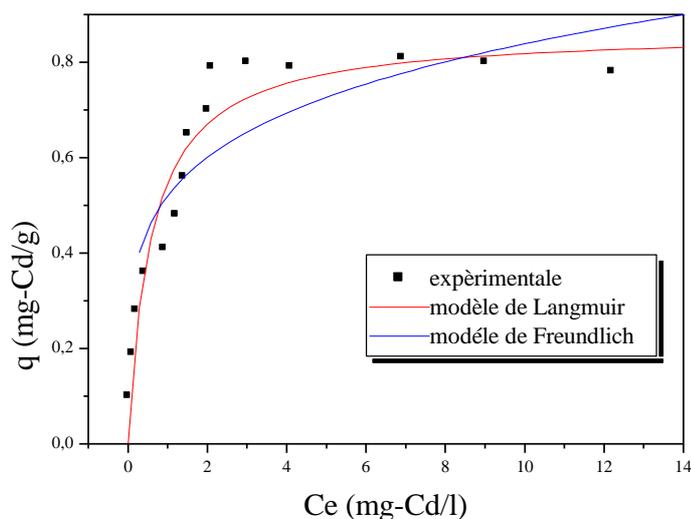


Figure 6.46 l'isotherme d'adsorption du Cadmium

Conditions : t=120min, pH6, 20°C, v=600tr/min, r=10g/l, d<0.1mm

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre, comme présentés sur les figures précédentes, montrent une adsorption de type C suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation. Les figures présentent les valeurs expérimentales et les courbes représentant l'équation ($q = \frac{a b C_e}{1 + b C_e}$) [105]. Ce modèle suggère que la capacité maximale d'adsorption est égale à la constante a quand la concentration à l'équilibre "Ce" est très grande. Les résultats des différents essais de calage sont présentés dans le tableau 6.5.

Pour le modèle de Langmuir il est aussi utile de calculer le facteur $R_L = 1 / (1 + b C_0)$ (b : la constante de Langmuir et C_0 : la concentration initiale.). R_L qui est la constante d'équilibre dimensionnée [95], nous renseigne sur le phénomène d'adsorption :

$R_L > 1$: L'adsorption n'est pas favorable

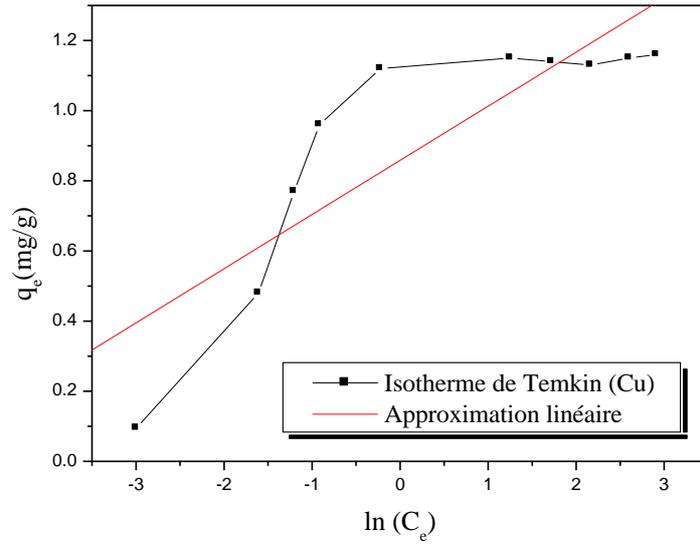
$R_L = 1$:

R_L entre 0 et 1 : L'adsorption est favorable

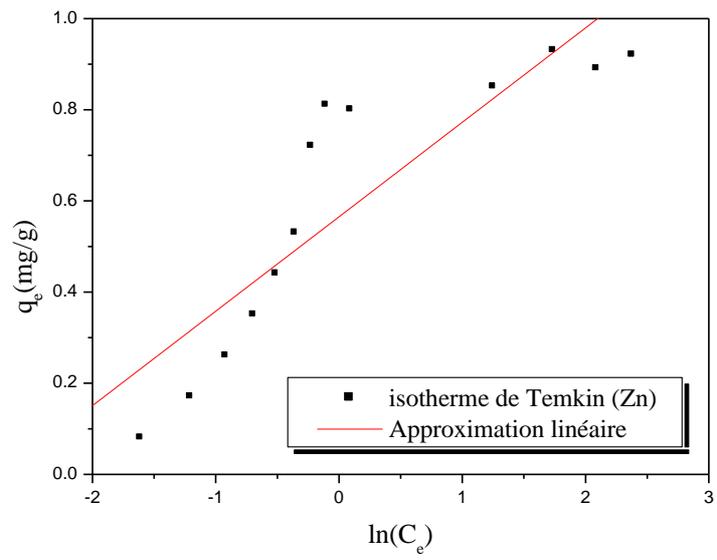
$R_L = 0$

Les valeurs calculées de R_L à de différentes concentrations (allant de 1 jusqu'à 25 mg/L), sont données dans le tableau 6.5.

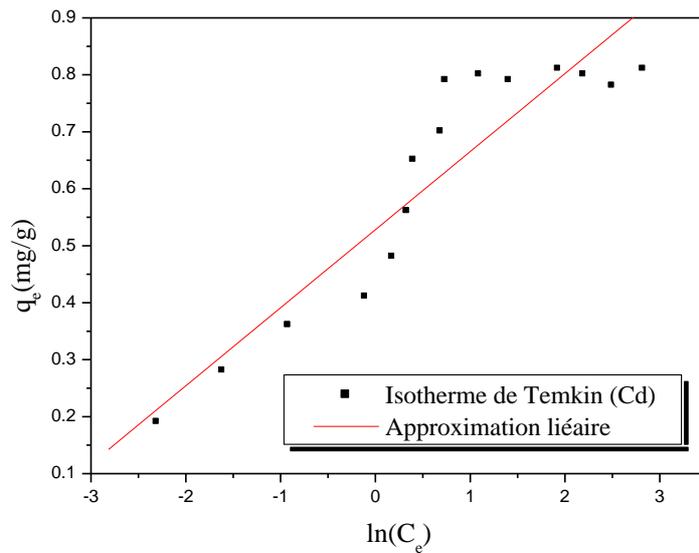
Nous avons aussi testé le modèle de Temkin, son équation (6.9) est donnée sous sa forme linéaire. Les données expérimentales des trois éléments minéraux calées sur ce modèle donnent les graphes regroupés sur la figure suivante :



(a)



(b)



(c)

Figure 6.47 Isotherme de Temkin du Cuivre (a), Zinc (b) et Cadmium (c)

Tableau 6.5 Les constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin du Cu, Zn et Cd

Elements		Cuivre	Zinc	Cadmium
Modèle de Langmuir $q_e = a \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$	a	1.20625	1.03764	0.86541
	b	5.15936	1.46274	1.72114
	R_L	0.162-0.007	0.406-0.026	0.367-0.022
	R²	0.92294	0.84085	0.92523
Modèle de Freundlich $q_e = a \cdot C_e^b$	a	0.83613	0.54344	0.52033
	b	0.15121	0.27612	0.20723
	R²	0.64132	0.66734	0.77175
Modèle de Temkin $q_e = B \ln A + B \ln C_e$	a	259.233	15.2878	47.2111
	b	0.15443	0.20726	0.13703
	R²	0.85973	0.8794	0.92527

D'après le tableau précédent, les facteurs de corrélations du modèle de Langmuir sont les plus élevés. Le domaine de validité de la constante d du modèle de Freundlich est [0.3-0.5], cependant toutes les valeurs obtenues pour le Cuivre, Zinc et Cadmium : 0.1512, 0.2761 et 0.2072 respectives, n'appartiennent pas à ce domaine. La figure 6.49 montre la non-conformité des données réelles et les données empiriques du modèle de Temkin. La valeur de la capacité maximale de rétention expérimentale de chaque élément est de 1.092, 1.046 et

0.882 pour le Cuivre, Zinc et Cadmium respectivement. Elles atteignent l'unité, sauf pour le Cadmium (Ceci explique la supériorité de son facteur de corrélation). Ceci est presque impossible pour le modèle de Temkin, qui exclut les faibles et forts recouvrements (valide que dans les conditions intermédiaires). Par contre, il est conforme au modèle de Langmuir, où les capacités d'adsorption à saturation théoriques atteignent l'unité : 1.2062, 1.0376 et 0.8654 mg/g pour le Cuivre, Zinc et Cadmium. En plus toutes les valeurs du facteur R_L sont entre 0 et 1, où l'adsorption est favorable [106]. A la fin nous pouvons conclure que l'isotherme de rétention des trois éléments minéraux est mieux représentée par une isotherme de Langmuir.

6.3.6 Effet du diamètre des grains

Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du support sur le phénomène d'adsorption, nous avons considéré trois diamètres : $d=1\text{mm}$, $d=0.3\text{mm}$ et $d<0.1\text{mm}$, et enfin nous avons aboutis aux résultats présentés sur les figures 50, 51 et 52.

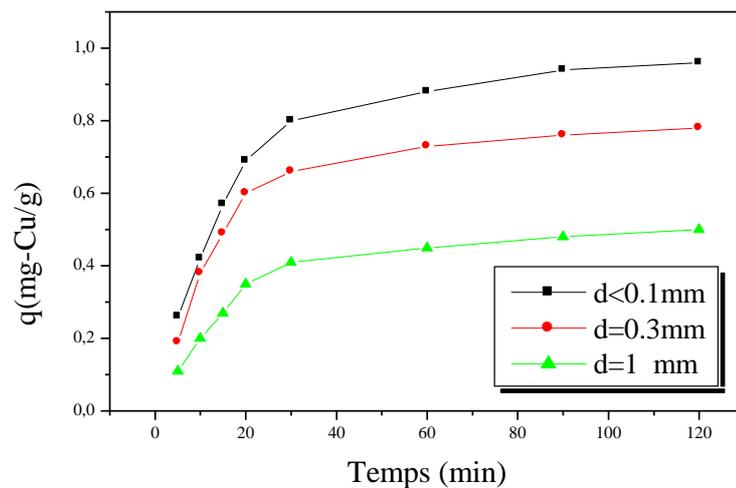


Figure 6.48 l'effet de la granulométrie sur l'adsorption du Cuivre
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$

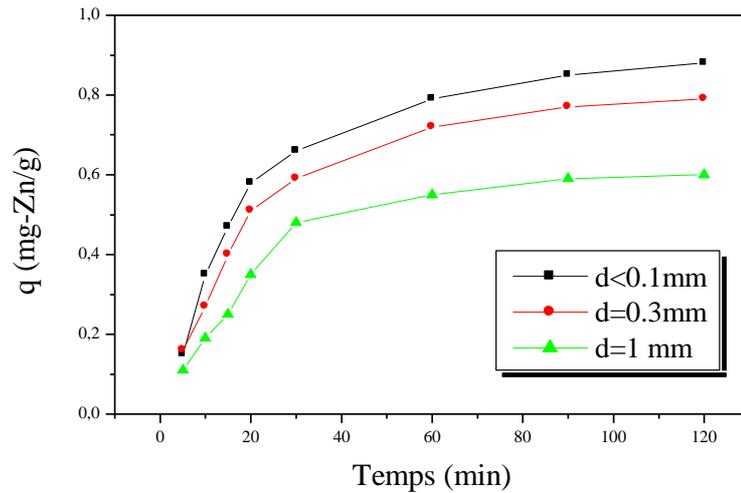


Figure 6.49 l'effet de la granulométrie sur l'adsorption du Zinc
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$

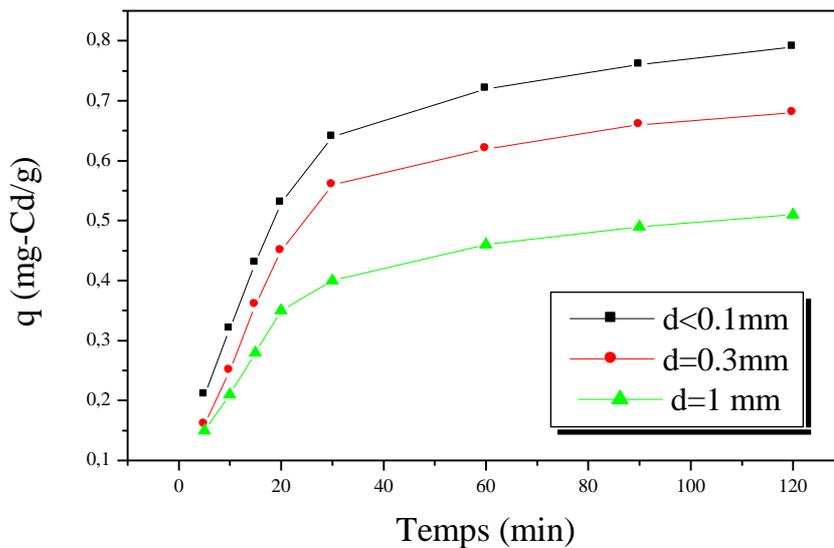


Figure 6.50 l'effet de la granulométrie sur l'adsorption du Cadmium
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a mené à constater que le rendement de rétention augmente quand la taille des grains diminue. En effet, la surface spécifique de l'adsorbant augmente lorsque le diamètre des grains diminue. Le tableau suivant présente le pourcentage d'amélioration de l'adsorption quand le diamètre des grains est passé de 1mm à $d < 1\text{mm}$ et il est de 44% à 92%. On remarque que contrairement aux autres paramètres, l'effet

du diamètre des grains est très différencié, surtout pour le cuivre qui est de 92%. L'effet sur le zinc et le cadmium est similaire à l'effet de la vitesse d'agitation du point de vue magnitude.

Tableau 6.6 L'amélioration de l'adsorption en fonction du diamètre des grains

Eléments	% d'amélioration de l'adsorption quand le diamètre des grains est passé de 1mm à d<1mm
Zn	(36%) 47%
Cd	(133%) 44%
Cu	(136%) 92%

(133%) : après 5 minutes d'agitation
44%: après 120 minutes d'agitation

6.3.7 Effet du rapport solide liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide, nous avons varié la quantité du support en gardant le volume de la solution constant :

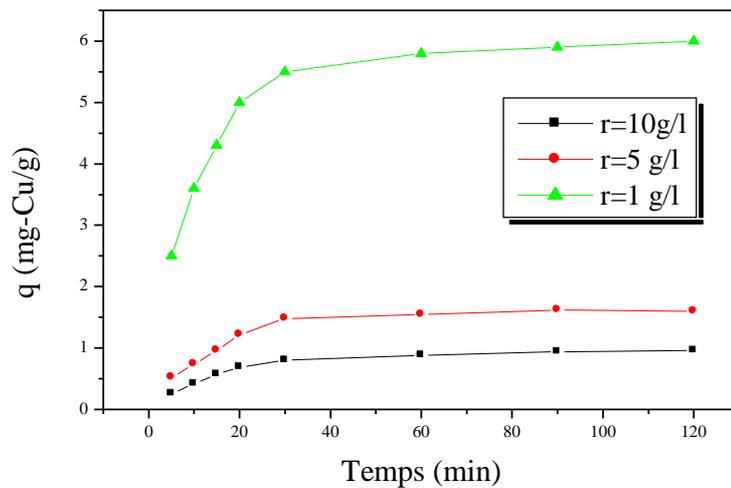


Figure 6.51 L'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du Cuivre

Condition : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $d<0.1\text{mm}$

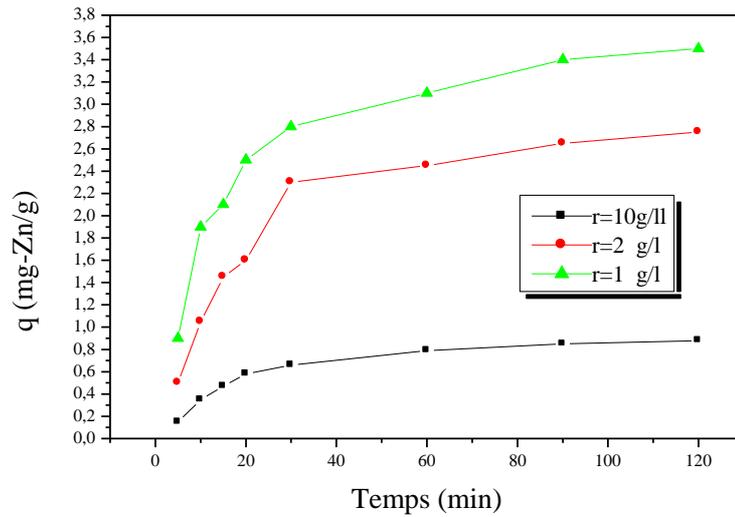


Figure 6.52 L'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du Zn
Condition : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $d<0.1\text{mm}$

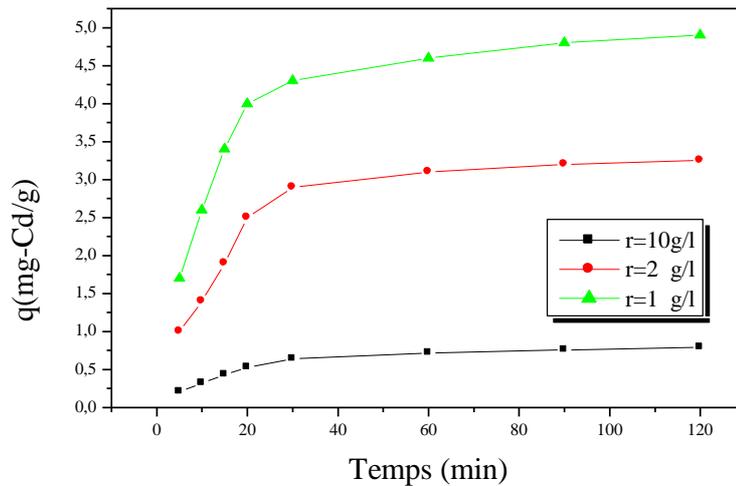


Figure 6.53 L'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du Cadmium
Condition : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $d<0.1\text{mm}$

Les figures précédentes montrent que le rapport solide/liquide influe positivement sur le rendement d'adsorption quand il est important et négativement quand il est petit. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface disponible aux valeurs élevées du rapport. On remarque que pendant la première quinzaine de minutes la concentration résiduelle en solution est pratiquement la même, mais au delà de ce temps la différence devient importante.

En effet, la concentration reste constante pour les trois cas de figure, donc pour une petite quantité d'adsorbant sa saturation est plus rapide, qu'une autre plus grande.

Le tableau suivant présente le pourcentage d'amélioration de l'adsorption quand le rapport solide/liquide passe de 1g/l à 10g/l, et il est de 30% à 53%. Contrairement aux effets des autres paramètres sur l'amélioration de l'élimination des métaux, qui sont importants au début des expériences, dans ce cas l'effet est faible au début et s'agrandis avec le temps.

Tableau 6.7 L'amélioration de l'adsorption en fonction du rapport solide/liquide

Eléments	% d'amélioration de l'adsorption quand le rapport passe de 1g/L à 10g/L
Zn	(6%) 53,0%
Cd	(4%) 30%
Cu	(1%) 36%

(6%) : après 5 minutes d'agitation
53%: après 120 minutes d'agitation

6.3.8 Comparaison avec d'autres supports

A titre de comparaison, nous avons considéré trois autres supports: les coquilles d'amandes, les déchets de céréales d'un autre type, qui ont subit les mêmes traitements que précédemment et le charbon actif.

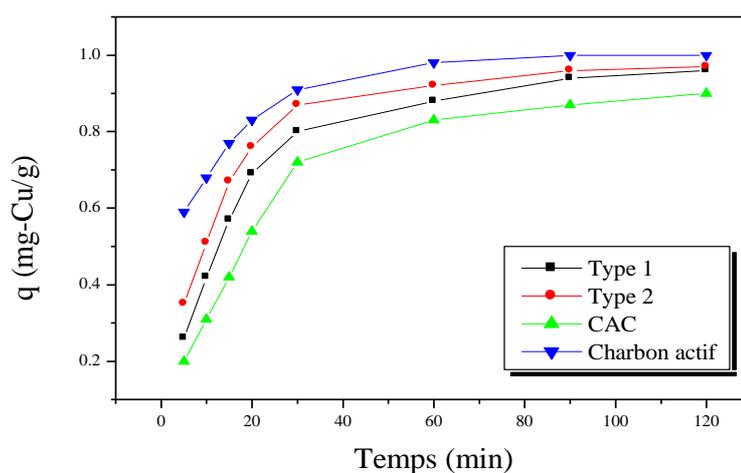


Figure 6.54 Comparaison d'adsorption du Cuivre avec différents supports
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

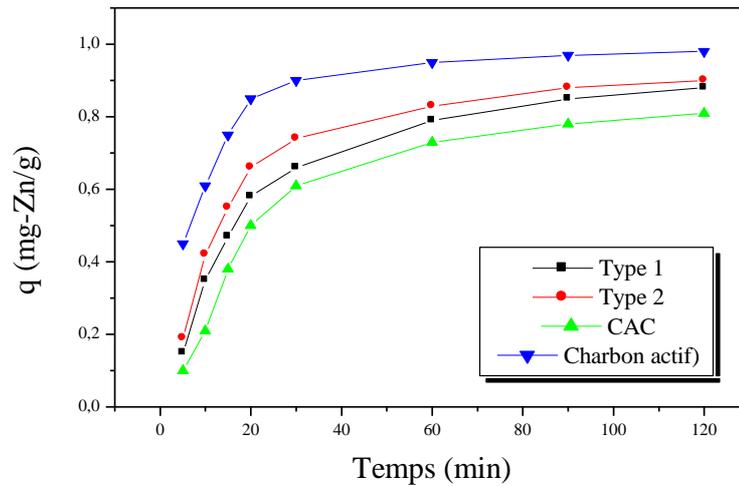


Figure 6.55 Comparaison d'adsorption du Zinc avec différents supports
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

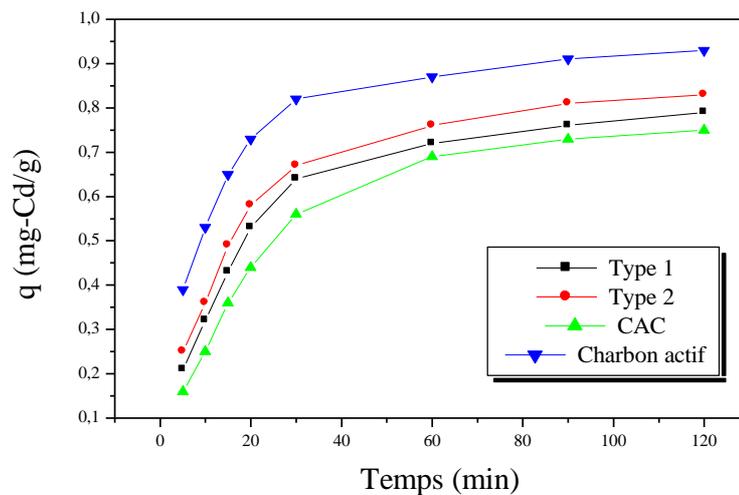


Figure 6.56 Comparaison d'adsorption du Cadmium avec différents supports
Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $t=120\text{min}$, $\text{pH } 6$, 20°C , $v=600\text{tr/min}$, $r=10\text{g/l}$, $d<0.1\text{mm}$

En observant les quatre courbes, on remarque qu'il y a accroissement de la capacité d'adsorption dans l'ordre suivant: Type2>type1>CAC>CA. Bien que le charbon actif atteinte la saturation plus rapidement, les adsorbant de type 1 et 2 ont des performances comparables à celle du CA.

6.3.9 Etude de la désorption

En vu d'essayer une identification du processus de rétention, une série d'expériences ont été réalisées pour voir si le processus de rétention étant une adsorption ou un échange d'ions. Pour cela des échantillons de support, préalablement saturés en élément considéré, ont été mis en contact avec des solutions d'acide nitrique avec différents pH (1 à 10) pendant 120 minutes. Le filtrat est alors dosé pour l'élément considéré, pour estimer la désorption. Les résultats obtenus sont présentés ci dessous.

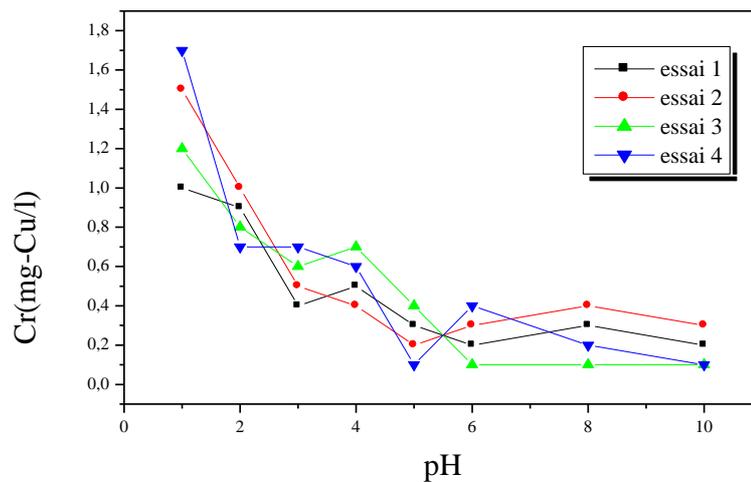


Figure 6.57 Tentative à l'identification du processus de rétention du Cuivre

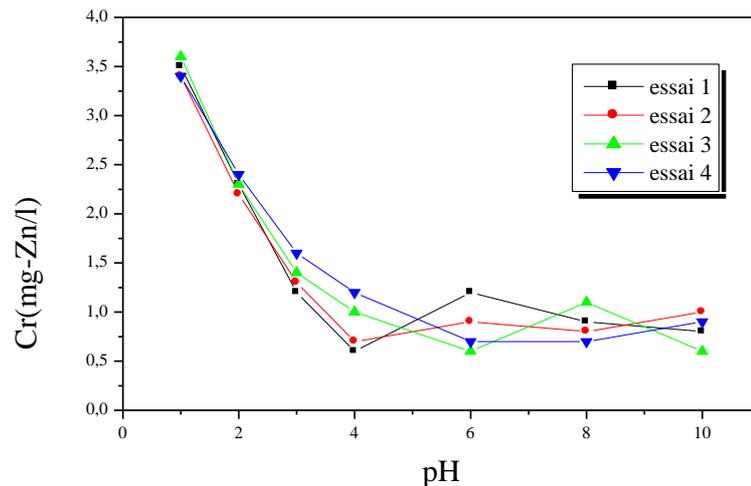


Figure 6.58 Tentative à l'identification du processus de rétention du Zinc

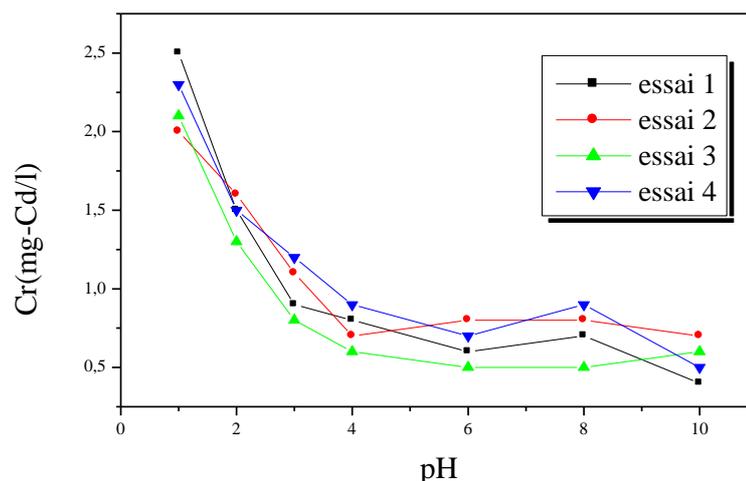


Figure 6.59 Tentative à l'identification du processus de rétention du Cadmium

Tableau 4.8 Les résultats de la désorption des trois éléments

pH	Zn (% de désorption)	Cd (% de désorption)	Cu (% de désorption)
1	36,2%	23,2%	14,1%
2	24,0%	15,4%	8,9%
3	14,3%	10,4%	5,7%
4	9,1%	7,8%	5,7%
5	8,9%	6,8%	2,6%
6	9,1%	7,6%	2,6%
8	8,6%	5,7%	2,6%
10	0,0%	0,0%	1,8%

Les résultats indiquent qu'à pH 1 la 'désorption' a lieu suivant les valeurs indiquées sur le tableau. Le zinc semble se détacher plus facilement suivi du cadmium et en fin le cuivre se détache difficilement, ce qui confirme une meilleure affinité. Bien qu'il faut remarquer qu'à pH très faible une attaque acide du support n'est pas à exclure.

6.3.10 Etude de la sélectivité

Afin d'étudier la présence de différents éléments en solution, nous avons préparé une solution aqueuse qui contient les trois métaux à des concentrations égales de 10mg/l pour chacun, et puis nous avons suivie le même protocole expérimental. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 6.8 Etude de la présence des trois éléments en solution

		Zinc	Cadmium	Cuivre
Cr (mg/l)	Essai 1	8.7	7.3	7.1
	Essai 2	7.7	8.2	5.8
	Essai 3	6.2	8.8	7.7
	Essai 4	7	8	7.2
	moyenne	7.4	8.075	6.95
Rendement (%)		26	19.25	30.5

D'après le tableau ci dessus on constate que rendement d'adsorption augmente dans l'ordre suivant : Cu > Zn > Cd. Ce qui confirme encore une fois l'affinité du cuivre vis à vis du support de type 1.

6.3.11 Analyse du support

Afin de déterminer les quantités du zinc, cadmium et cuivre présentes dans le support préparé au laboratoire, il a été procédé comme il suit :

- Préparation d'une solution qui contient de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique à concentration égale 0.5N ;
- Mélange de 100ml de la solution précédente avec 4g de notre support ;
- Mettre sous agitation pendant 3 heures sous une température de 35°C et avec une agitation de 600tr/min ;
- Filtration du mélange ;
- Dosage du filtrat.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6.8 Analyse du support

	Zinc	Cadmium	Cuivre
--	-------------	----------------	---------------

Cr (mg/l)	essai 1	0.1	0.3	0.4
	essai 2	0.4	0.4	0.5
	essai 3	0.3	0.3	0.3
	essai 4	0.1	0.1	0.3
moyenne		0.225	0.275	0.375

D'après le tableau ci-dessus, on constate que la présence des éléments étudiés dans la composition du support reste relativement faible en comparaison avec les concentrations utilisés (10 mg/l), ce qui exclu toute influence des résultats obtenus.

6.3.12 Conclusion

Après cette étude expérimentale réalisée dans le but de tester notre matériau naturel préparé au laboratoire vis-à-vis de la dépollution des eaux usées, nous avons pu conclure que la surface de ce matériau a des fonctions qui contiennent de l'oxygène. Le comportement de ce support à différents pH est n'est pas le même pour les métaux lourds et le phénol. Ceci est relatif à la nature des fonctions de l'adsorbant et l'adsorbat.

A partir des résultats de la régression linéaires, l'adsorption du phénol et des trois éléments inorganiques (Cuivre, Zinc et Cadmium) est réellement conforme à une cinétique du second ordre, qui peut être contrôlé par diffusion intraparticule. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque composé.

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption du phénol montrent une isotherme à multicouche appelé isotherme à marche. Pour les trois éléments minéraux (Cuivre, Zinc et cadmium) elle est représentée par celle de Langmuir.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

A la fin de ce mémoire on peut dire que l'objectif fixé par les travaux réalisés dans cet ouvrage est de tester la capacité et l'efficacité de notre support préparé au laboratoire en vue de la dépollution des eaux usées industrielles chargées en polluants organique et inorganique.

Dans le but de mieux connaître ce support et de bien cerner sa morphologie, la première partie du travail expérimental a été consacré à la caractérisation du support. En effet nous avons considéré : l'analyse élémentaire, la mesure de la surface spécifique, l'examen au microscope électronique, l'infrarouge ainsi que les rayons X. Les résultats obtenus montrent une structure hétérogène présentant des micros pores sur certains fragments. Ce qui confirme la valeur modéré de l'air spécifique. Nous avons trouvé aussi que ce support contient des fonctions superficielles comprenant de l'oxygène.

Afin de tester l'efficacité des DCC pour la dépollution des eaux, notre choix s'est fixé sur le phénol comme polluant organique et le cuivre, zinc et cadmium pour les polluants inorganiques.

Les résultats de la dépollution des eaux, montrent que l'équilibre est atteints assez rapidement (pour les métaux lourds est plus rapide que le phénol), le pH a une grande influence sur la rétention. L'effet du diamètre des grains, le rapport solide liquide, la concentration initiale, la vitesse d'agitation et la température ont été aussi examinés.

L'étude de la cinétique de rétention concernant les trois éléments inorganiques (Cuivre, Zinc et Cadmium) montrent que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque composé.

Les résultats indiquent aussi que les DCC ont une affinité vis-à-vis des trois éléments qui va dans l'ordre suivant : Cuivre > Zinc > Cadmium.

A partir des régressions linéaires des deux tests de la cinétique de rétention, on peut conclure que l'adsorption du phénol par notre support préparé au laboratoire (DCC) est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre et cela apparaît clairement sur les valeurs de R ; -0,5391 pour le premier test et 0.99691 pour le deuxième. Cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion.

Pour les cations métalliques, les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre, montrent une adsorption de type C suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation. Pour le phénol, les résultats expérimentaux montrent une isotherme du type VIII selon la classification Ide LETORT, DUVAL et BONNETAIN. C'est une isotherme à multicouches appelée isotherme à marches. Chaque marche est une BET (Brunauer, Deming et Teller) Ceci est confirmé par les résultats de l'application de ce dernier modèle sur le premier palier de la courbe (2 à 100mg/L).

Nous avons trouvé qu'avec une concentration de 20mg/l; une température de 20°C; granulométrie inférieur à 0.1mm, une vitesse d'agitation de 600tr/min, un rapport de 0.5g d'adsorbant/50ml de la solution (10g/l), $pH \approx 3$, le rendement de la rétention atteint les 70%

pour le phénol. Pour les cations métalliques avec une concentration de 10mg/l; une température de 20°C; granulométrie inférieure à 0.1mm, une vitesse d'agitation de 600tr/min, un rapport de 0.5g d'adsorbant/50ml de la solution (10g/l), $3 < \text{pH} < 6$, le rendement de la rétention dépasse 90%.

Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif tester les sous produits de céréales comme agent adsorbant en vue de la dépollution des eaux. Ce dernier n'a subi aucun traitement d'activation préalable. Dans l'avenir on propose une étude expérimentale d'activation physique et chimique sur les DCC dans le but d'améliorer son efficacité et augmenter son rendement

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] François RAMADE - Eléments d'écologie appliquée - 5^{ème} édition EDISCIENCE International 1995
- [2] COSANDEY.C, BIGOT.S, DACHARRY.M, GILLE.E, LAGANIER.R, SALVADOR.P- les eaux courantes- édition BELIN 2003
- [3] KOCH E, Global Trend 93/94, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt, 305, 1993
- [4] ECKENFELDER.WW – Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982
- [5] Robert THOMAZEAU- Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981
- [6] Dégrèvement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978
- [7] F.BERNE, J.CORDONNIER, Industrial water treatment, Edition Technip Paris 1995
- [8] Springer Verlay ' Technologie des eaux résiduaires, , Paris 1990
- [9] MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001
- [10] Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999
- [11] Colas R. La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4^{ème} édition, 1977
- [12] Mayet J., La pratique de l'eau, le Moniteur, Paris 2^{ème} édition 1994
- [13] F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège 1993
- [14] VCH Verlags « Water » in Ull man's Encyclopedia of Industrial chemistry, vol.8, , 1995

- [15] Maurice BERNARD, Cours de chimie minérale, 2^{ème} édition DUNOD Paris 1994
- [16] Duverneuil, B.Fnouille et C.Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 19997
- [17]
- [18] Deborah CHAPMAN' Water quality assessments' E et FNSPON second édition.1996 (UNESCO/WHO/UNEP)
- [19] Robert R. Lavwerys –Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4^{ème} édition. Masson Paris 2003
- [20] John EMSLEY 'Les éléments chimiques' 2^{ème} édition POLYTECH 1993
- [21] HEBERT C.D., ELWELL M.R., TRAVLOS G.S., FITZ C.J., BUCHER J.R –Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking mater and feed to ratsand mice. Fund. Appl. Toxicol., 21, 461, 1993
- [22] HOSOVSKI E., VIAKOVIC A., SUNDERIC D.J.-Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes- Abstracts 23 rd, International Congress on Occupational Health-Montréal, 1990
- [23] HARRY P., CAUBET A., DURAND G., MATHIEU C., MARIONNEAU J., MAURAS Y., ALLAIN P.- Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). J.Toxicol. Clin .Exper. 9,359, 1989
- [24] PRASADA.S.- Essentially and toxicity of Zinc - scand.J.Work.Env.Health, 19, Suppl.1, 134,1993
- [25] RIIHIMAKI V.- Cadmium, occurrence and effects - Work. Environ. Health, 9, 91, 1972
- [26] STAESSEN J., BUCHET J.P., LAUWERYS R., ROELS H., THIJS L., FAGARD R.- Environmental cadmium pollution and public health, the Belgian experience- Arch. Public Health 53,9,1995
- [27] A.WILLIAM.JOHNSON 'invitation à la chimie organique' DEBOECH 1^{ère} édition 2003
- [28] Harold.HART, Jean-Marie.CONIA 'Introduction à la chimie organique' édition DUNOD Paris 2002
- [29] BRUCE R., SANTODONATO J., NEAL M. -Summary review on the health effects associated with phenol- Toxicol. Ind. Health, 3, 535, 1987

- [30] FOXALL P.J.D., BENDING M.R., GARTLAND K.P.R., NICHOLSON J.K.-Acute renal failure following accidental cutaneous absorption of phenol: application of NMR urinalysis to monitor the disease process- Hum. Toxicol., 8, 491,1989
- [31] BRUCE G., FRISCH C., CONCOF. -Manifestations cutanées, oculaires et atteinte du système nerveux central au cours d'une exposition professionnelle à la triméthylhydroquinone- Arch. Mal. Prof., 51, 319,1990
- [32] M. Schiavello, Basic Concept in photocatalysis' dans 'photocatalysis and environnement trends and applications, Nato ASI serie, M. Schiavello, ed Kluwer Academic Publishers Boston. 351-360, 1988
- [33] M. CRINE ' traitement des eaux chargées en métaux lourds' Situation actuelle et perspective de développement. Comm. N° 23 au Congrès « Industrie et Environnement » Liège, 6-7.2.1992
- [34] W. STUMM, J.J. MORGAN 'Aquatic chemistry; Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters, Third edition, 1996
- [35] Milton J. ROSEN 'Surfactants and interfacial phenomena, second edition
- [36] Jimmy L. HUMPHREY, George E. KELLER' Procédés de separation; Techniques, sélection, Dimensionnement. Edit DUNOD, Paris 2001
- [37] Raymond. DESJARDINS 'Le traitement des eaux' 2^{ème} édition, 1988
- [38] F. EDELINE 'L'épuration physico-chimique des eaux' Théorie et technologie TEC et DOC, 1992
- [39] G. SPOSITO 'Surface reaction in natural aqueous colloidal systems, Chimia, 43,169-176, 1989
- [40] L. ROBERT 'Opération unitaire- DSORPTION' Techniques de l'ingénieur J2730 a, 1989
- [41] E.L. SLEJKO, M.DEKKER 'Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York 1985
- [42] G. RORRER, Tzu-Uang HSEIN 'Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater', Ind. Eng. Chem. Res.1993,32,2170-2178

- [43] W. J. WEBER, P. M. Mc GINLEY, L. E. KTZ 'Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, Vol. 25, p.499-528, 1991
- [44] B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris 'The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper' J of Hazardous Material B80, 2000, 33-42
- [45] I. Langmuir 'journal of the American Chemical society, 40, 1361, 1918
- [46] C. LAGHERIE, Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France, 1993
- [47] B. Khalfaoui, A.H. Meniai et Rafael. Borja 'Removal of copper from industrial wastewater by raw charcoal obtained from reeds' J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995
- [48] T.K.Budinova, K.M. Gergova, N.V Petrova et V.N. Minkova 'Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials' J. Chem. Tech. Biotechnol, 60, 177-182, 1994
- [49] A. MELLAH et S. CHEGROUCHE 'The removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite' Wat. Res. Vol. 31, N°3, pp. 621-629, 1997
- [50] K. BINARY, Singh et S. RAWT 'Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash' J. Chem. Tech. Biotechnol. 61,57-65, 1994
- [51] D.ROBERT, S. PARR, C. PULGARIN, A. KRZTON et J.V. WEBER 'Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface' J., ELSEVIER, Applied Surface Science 167, pp 51-58, 2000.
- [52] S. TUNESI, M . ANDERSON, J. Phys. Chem. 95, 3399 . 1991
- [53] U. Stafford, K.A. GRAY, P. V. KAMAT, A. VARMA, Chem. Phys. Lett. 205, 55. 1993
- [54] D. ROBERT, J. V. WEBER, Adsorption, 2000
- [55] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 86, 3935, 1990
- [56] R. P. HANSEN, R. P. GRAIG, J. Phys. Chem. 58, 212, 1954

- [57] S. RENGARAJ, S. H. MOON, R. SIVABALAN, B. ARABINDOO, V. MURUGESAN 'Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon' PERGAMON, Waste Management 22, 543-548, 2002
- [58] S. RENGARAJ, B. ARBINDOO, V. MURUGESAN 'Activated carbon from rubber seed and palm seed coat: preparation and characterization. J Sci and Ind Res 1999;57:129-32
- [59] S. RENGARAJ, B. ARBINDOO, V. MURUGESAN 'Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes. Indian J Chem Technol 1999;6:1-4
- [60] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th ed. New York: American Water Works Association, 1989.
- [61] Vogel A.I. A text book of quantitative inorganic analysis. 3rd ed. London: ELBS, 1969.
- [62] Bin Yu a, Y. Zhang a, Alka Shukla b, Shyam S. Shukla c, Kenneth L. Dorris c; The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper
Journal of Hazardous Materials B80 (2000) 33–42, 2000.
- [63] K. ARUN, BHATTCHRYA et C. VENKOBCHR 'Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents' Environment Engineerig, Vol. 110, N°1 February, 1984
- [64] G. s. GUPTA. G. PRASD & V. N. SINGH. 'Removal of chrom dye from aqueous solutios by mixed adsorbants : fly ash and coal ' wat. Res. Vol 24, No.1 pp.45-50, 1990
- [65] C. NAMASIVAYAM et K. RINGNTHAN 'Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on waste Fe(III)/Cr(III) Hydroxide' Wat. Res. Vol, 29. N°7. pp, 1737-1744, 1995
- [66] K. BELLIR, M. BENCHEIKH-LEHOCINE, A-H. MENIAI, N. GHERBI. 'Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills' Desalination 185 (2005) 111-119, 2005.
- [67] I. SAUCEDO, E. GUIBAL, J. ROUSSY, P. LECLOIREC 'Traitement des eaux uranifères par biosorption sur chitosane modifiés'
- [68] G. CHARLOT 'Chimie analytique générale' Edition Masson & Cie, 1967
- [69] G. RODIER 'L'analyse de l'eau : eau naturelle, eaux résiduaires, eau de mer' sixième édition, 1978'
- [70] F. ROUSSAC et A. ROUSSAC 'Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes' Edition Masson

- [71] Bernard Malin Grey technique de l'ingénieur 'spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible'
- [72] D.R.BROWNING 'Méthodes spectroscopiques' Edition Masson & Cie, 1974
- [73] Alligner 'Chimie organique'
- [74] PINTA MAIRICE 'Spectroscopie d'absorption atomique' Vol 2 Edition Masson 1971
- [75] FLOREAL DANIEL 'La spectrométrie d'absorption atomique' Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques (CRCDG), 1991.
- [76] LAJUNEN L.H.T 'Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission' Edition The Royal of Chemistry, 1992.
- [77] PINTA MAURICE 'Spectroscopie d'absorption atomique 'Technique de l'ingénieur' p2825, 1985
- [78] M..HAMON, F. PELLERIN, M. GUERNET, G. MAHUZIER' Chimie analytique, Tome 3 : Méthodes spectrales et analyse organique' 2^{ème} Edition MASSON, 1990.
- [79] J. CHARPIN, B. RASNEUR 'Caractérisation et mesures des surfaces spécifiques. Techniques de l'ingénieur' p1045 -1119, 1983.
- [80] C.E.CHITOUR ' Physico-chimie des surfaces, Tome 2 : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide' 2^{ème} édition OPU 2004
- [81] M.SOUSTELLE 'Cours de cinétique hétérogène fascicule (1) Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975
- [82] S.E.CHITOUR 'Chimie des surfaces, introduction à la catalyse' Edition OPU. Alger 1981.
- [83] G.SCACCHI, M.BOUCHEY, J.F.FOUCAUT, O.ZAHAAA 'Cinétique et catalyse' Génie des procédés de l'école de Nancy. Edition TEC & DOC, 1996.
- [84] D.E.Nembury et al, Anal. Chem., 62, 1159A, 1245A, 1990.
- [85] Goldstein et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York : Plenum Press, 1981.
- [86] O.C.Well et al., Scanning Electron Microscopy.New york : McGraw-Hill, 1974.
- [87] SKOOG, HOLLER, NIEMAN 'Principe d'analyse instrumentale'

5^{ème} édition Deboek, 2003.

[88] N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3^e éd. New York : Academic Press, 1990.

[89] Practical Sampling Techniques for Infrared analysis, P.B.Coleman, Ed. Boca Raton, FL : CRC Press, 1993.

[90] R.Jenkins et R. Snyder, Introduction to X-Ray Powder Diffraction. New York : Wiley, 1996.

[91] R. Jenkins, R. W. Gould et D. Gedche, Quantitative X-Ray Spectrometry, 2^eéd. New York : Marcel Dekker, 1995.

[92]Gherbi

[93] Lecheng Lei *, Xiaojuan Li, Xingwang Zhang ‘Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite’ Separation and Purification Technology 58 (2008) 359–366, 2008

[94] I. Anatoly, Bortun and Vladimir V, Strelko ‘Synthesis Sorption Properties and Application of Spherically Granulated Titanium and Zirconium Hydroxophosphates’, International Adsorption Society (1992)

[95] MING-LIANG ZHOU, GUY MARTIN ‘Comparison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor’ Water treatment, 8(1993) 403-420, 1993.

[96] G.SCACCHI, M.BOUCHEY, J.F.FOUCAUT, O.ZAHAAA ‘Cinétique ET Catalyse’ Génie des procédés de l'école de Nancy.Tec et Doc, 1996

[97] Mari'a Luisa Soto, Andre's Moure *, Herminia Domínguez, Juan Carlos Parajo ‘Charcoal adsorption of phenolic compounds present in distilled grape pomace’ Journal of Food Engineering 84 (2008) 156–163,2008

[98] M. Özacar, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite, Adsorption 9 (2003) 125–132.

[99] Ahmet Örnek a, Mahmut Özacar b,* , İl. Ayhan S, engil ‘Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies’ Biochemical Engineering Journal 37 (2007) 192–200, 2007

[100] Saadet Yapar a, Vesile Özbudak a, Ana Dias b, Ana Lopes b ‘Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite’ Journal of Hazardous Materials B121 (2005) 135–139

- [101] K. Al-Malah, M.O.J. Azzam, N. Abu-Lail, Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, Sep. Purif. Technol. 20 (2000) 225–234.
- [102] E.A. Forbes, A.M. Posner, J.P. Quirk, J. Soil Sci. 27 (1976) 154.
- [103] Austra Prashant Srivastava a,*, Balwant Singh a, Michael Angove b ‘Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite’ Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 28–38
- [104] W. Stumm, ‘Chemistry of the solid-water interface’ John Wiley & Sons, New York, 1992, pp 21-34, 229-232.
- [105] K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan ‘Removal of Cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies’ department of chemistry, university of Kerala, Water SA, 29(2) 2003
- [106] A.L. Ahmad*, S. Bhatia, N. Ibrahim and S. Sumathi ‘ADSORPTION OF RESIDUAL OIL FROM PALM OIL MILL EFFLUENT USING RUBBER POWDER’ Brazilian Journal of Chemical Engineering Vol. 22, No. 03, pp. 371 - 379, July - September, 2005
- [107] Vandana Singh a,*, Stuti Tiwari a, Ajit Kumar Sharma a, Rashmi Sanghi ‘Removal of lead from aqueous solutions using *Cassia grandis* seed, gum-graft-poly(methylmethacrylate)’ Journal of Colloid and Interface Science 316 (2007) 224–232, 2007.

ANNEXES

ANNEXE 1

La courbe d'étalonnage du phénol:

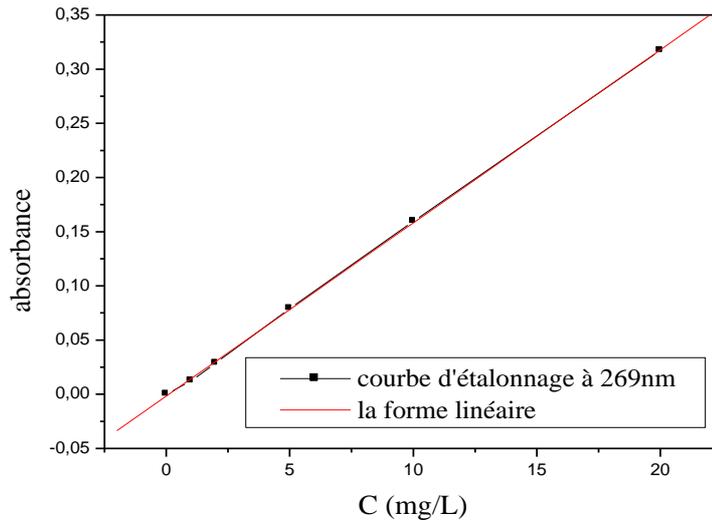
Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

20mg/L ; 10mg/L ; 5mg/L ; et 1mg/L

L'analyse par l'UV a donné les résultats suivants :

C (mg/L)	Abs			pH
	1 ^{er} pic à 269 nm	2 ^{ème} pic à 211 nm	3 ^{ème} pic à 195 nm	
1	0.0123	0.0521	0.2649	5.76
2	0.0287	0.1156	0.4695	5.65
5	0.0792	0.3078	0.7497	5.65
10	0.1596	0.6007	0.9085	5.58
20	0.3171	1.115	1.0670	5.75

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :



La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$y = a + b x \quad \text{où : } a = -0.00172, b = 0.01598$$

$$R = 0.99991 ; N = 6 ; Er = 1.06515 \cdot 10^{-4}$$

$$y = -0.00172 + 0.01598 x$$

ANNEXE 2

La courbe d'étalonnage du Cuivre :

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

10mg/L ; 5mg/L ; 2mg/L ; et 0.5mg/L

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/Acétylène, a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/L)	Absorbance
0.5	0.005
2	0.02
5	0.05
10	0.06

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

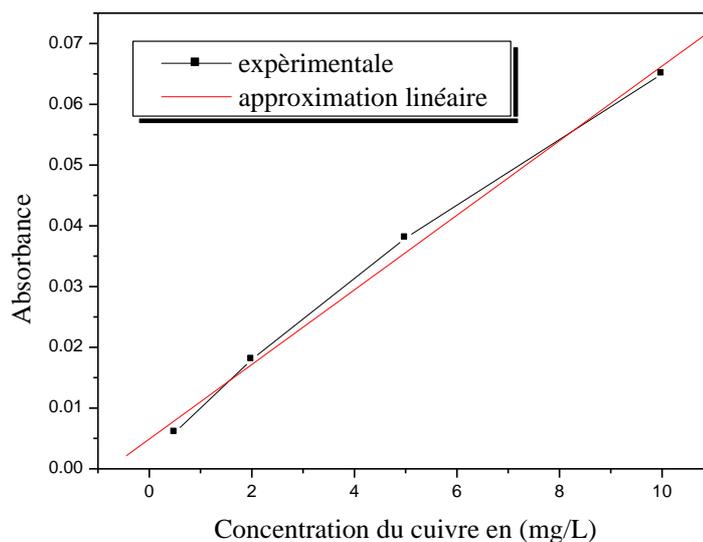


Figure.3 Courbe d'étalonnage du Cuivre

La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$y = a + b x$$

où : $a = 0.0049$, $b = 0.00614$

$$R = 0.99699 ; N = 4 ; Er = 0.00301$$

$$y = 0.00614 + 0.0049 x$$

ANNEXE 3

La courbe d'étalonnage du Zinc

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

10mg/L ; 5mg/L ; 2mg/L ; et 0.5mg/L

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/Acétylène, a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/L)	Absorbance
0.5	0.003
2	0.009
5	0.0135
10	0.022

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

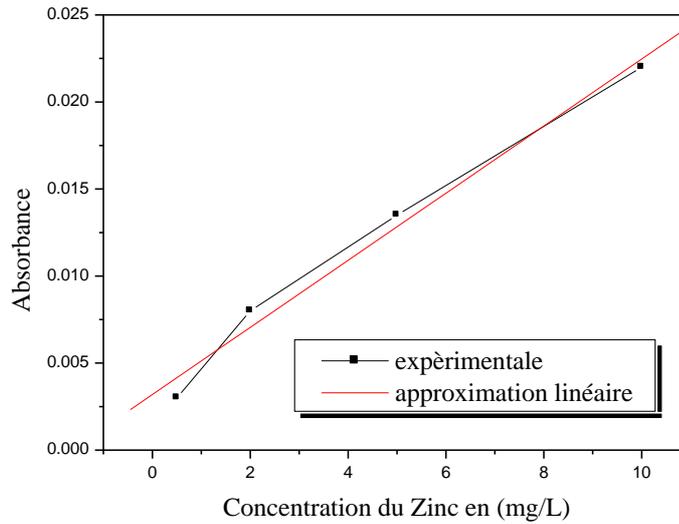


Figure.2 Courbe d'étalonnage du Zinc

La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$y = a + b x$$

où : $a = 0.00319$, $b = 0.00193$

$$R = 0.99265 ; N = 4 ; Er = 0.00735$$

$$y = 0.00319 + 0.00193 x$$

ANNEXE 4

La courbe d'étalonnage du Cadmium

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

10mg/L ; 5mg/L ; 2mg/L ; et 0.5mg/L

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/Acétylène, a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/L)	Absorbance
0.5	0.006
2	0.018
5	0.035
10	0.065

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

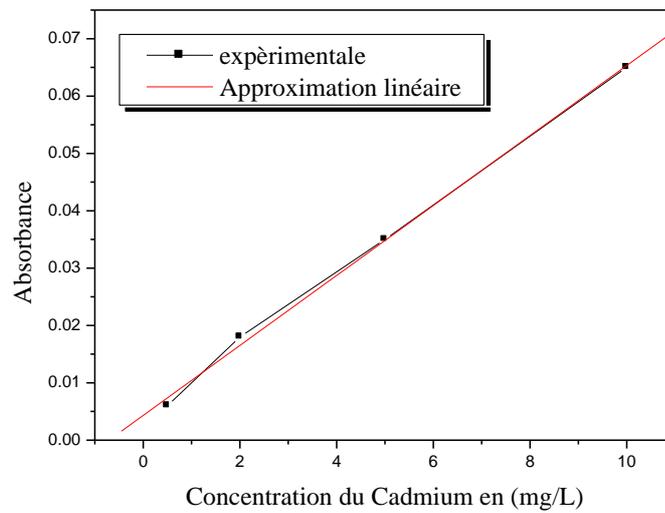


Figure.1 Courbe d'étalonnage du Cadmium

La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$y = a + b x$$

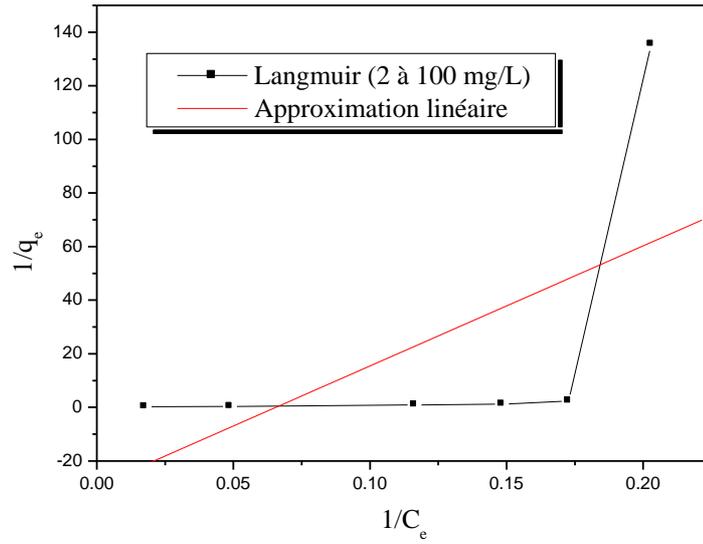
où : $a = 0.0043$, $b = 0.0061$

$$R = 0.99893 ; N = 4 ; Er = 0.00107$$

$$y = 0.0043 + 0.0061 x$$

ANNEXE 5

La forme linéaire du modèle de Langmuir du phénol

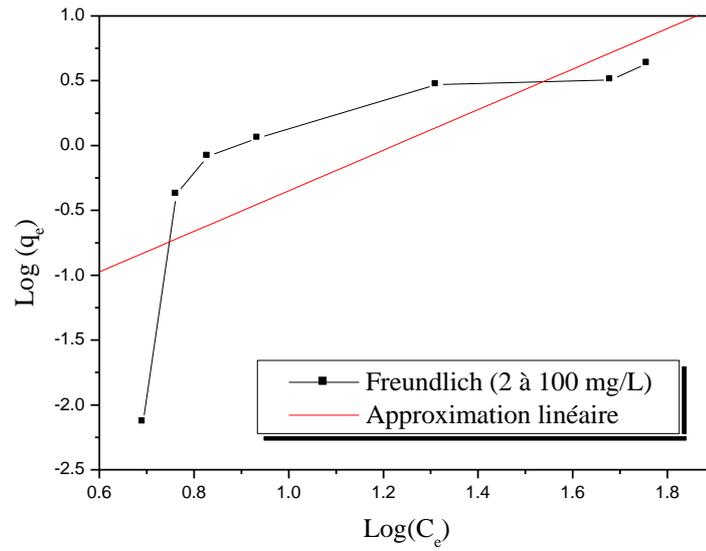


$$Y = A + B * X$$

Parametre	Valeur	Erreur	
A	-29,34789	41,49182	
B	448,12093	307,4979	
R	SD	N	P
0,5889	49,61882	6	0,21876

ANNEXE 6

La forme linéaire du modèle de Freundlich du phénol



$$Y = A + B * X$$

Parametre	Valeur	Erreur		
A	-1,91264	0,79454		
B	1,56403	0,65646		
R	SD	N	P	
0,72916	0,71445	7	0,06297	

ANNEXE 7

Fiche de sécurité technique du phénol

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

PHENOL

ICSC: 0070

	
<p>Acide carbolique Acide phénique Monohydroxy benzène C₆H₆O / C₆H₅OH Masse moléculaire: 94.1</p>	
<p>N° ICSC : 0070 N° CAS : 108-95-2 N° RTECS : SJ3325000 N° ONU : 1671 N° CE : 604-001-00-2 15.10.2001 Revu en réunion</p>	
	

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Combustible.	PAS de flammes nues. PAS de contact avec les agents oxydants forts.	Mousse résistant aux alcools, poudre, eau pulvérisée, mousse, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Au-dessus de 79°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 79°C, système en vase clos, ventilation.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	DANS TOUS LES CAS, CONSULTER UN MEDECIN!
<input type="checkbox"/>	Mal de gorge. Sensation	Eviter l'inhalation de	Air frais, repos.

INHALATION	de brûlure. Toux. Vertiges. Maux de tête. Nausées. Vomissements. Essoufflement. Respiration difficile. Perte de conscience. Symptômes d'effets retardés (voir Notes).	fines poussières ou de brouillard. Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Position semi-assise. Consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> PEAU	PEUT ETRE ABSORBEE FACILEMENT. Brûlures cutanées sérieuses. Effet anesthésique local. Convulsions. Collapsus. Coma. Mort.	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Pour enlever la substance, utilisez le glycol polyéthylène 300 ou l'huile végétale. Consulter un médecin. Porter des gants de protection pour administrer les premiers secours.
<input type="checkbox"/> YEUX	Douleur. Rougeur. Perte permanente de la vue. Brûlures profondes graves.	Ecran facial ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> INGESTION	Corrosif. Douleurs abdominales. Convulsions. Diarrhée. Choc ou collapsus. Mal de gorge. Urine gris-vert foncé.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. Se laver les mains avant de manger.	Rincer la bouche. Donner abondamment à boire. NE PAS faire vomir. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients hermétiques; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. Recueillir soigneusement les résidus, puis emporter en lieu sûr. (Protection individuelle	Prévoir un dispositif pour contenir l'écoulement des résidus lors de l'extinction. Séparer des oxydants forts, des aliments et des produits alimentaires . Conserver au sec. Bien fermer. Conserver dans un local bien ventilé.	Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires. Symbole T Symbole C R: 23/24/25-34-48/20/21/22-68 S: 1/2-24/25-26-28-36/37/39-45

spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome). NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement.		Classe de danger ONU: 6.1 Classe d'emballage ONU: II 
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS		
ICSC: 0070	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999	

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

PHENOL

ICSC: 0070

D O N N E E S I M P O R T A N T	<p>ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: CRISTAUX INCOLORES A JAUNES OU ROSE CLAIR , D'ODEUR CARACTERISTIQUE.</p> <p>DANGERS PHYSIQUES:</p> <p>DANGERS CHIMIQUES: Des fumées toxiques se forment sous l'effet de la chaleur. La solution dans l'eau est un acide faible. Réagit avec les oxydants en provoquant des risques d'incendie et d'explosion.</p> <p>LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV: 5 ppm; (TWA) (peau, A4, BEI publié) (ACGIH 2004). MAK: H; Catégorie de carcinogénicité: 3B; (DFG 2004).</p>	<p>VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée rapidement par l'organisme par inhalation de ses vapeurs , à travers la peau et par ingestion.</p> <p>RISQUE D'INHALATION: Une contamination dangereuse de l'air est lentement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance et sa vapeur sont corrosives pour les yeux , la peau et les voies respiratoires. L'inhalation de la vapeur peut causer un oedème pulmonaire (voir Notes). La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central , le coeur et les reins , entraînant des convulsions, un coma, des troubles cardiaques, une défaillance respiratoire et un collapsus. L'exposition peut entraîner la mort. Les effets peuvent être retardés.</p>
---	--	--

<p style="text-align: center;">E S</p>	<p>L'observation médicale est conseillée.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES: Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. La substance peut avoir des effets sur le foie et les reins .</p>												
<p style="text-align: center;">PROPRIETES PHYSIQUES</p>	<table border="0"> <tr> <td>Point d'ébullition : 182°C</td> <td>Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.2</td> </tr> <tr> <td>Point de fusion : 43°C</td> <td>Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.001</td> </tr> <tr> <td>Densité: 1.06 g/cm³</td> <td>Point d'éclair : 79°C(c.f.)</td> </tr> <tr> <td>Solubilité dans l'eau : modérée</td> <td>Température d'auto-inflammation : 715°C</td> </tr> <tr> <td>Tension de vapeur à 20°C : 47 Pa</td> <td>Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.36-10</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 1.46</td> </tr> </table>	Point d'ébullition : 182°C	Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.2	Point de fusion : 43°C	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.001	Densité: 1.06 g/cm ³	Point d'éclair : 79°C(c.f.)	Solubilité dans l'eau : modérée	Température d'auto-inflammation : 715°C	Tension de vapeur à 20°C : 47 Pa	Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.36-10		Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 1.46
Point d'ébullition : 182°C	Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.2												
Point de fusion : 43°C	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.001												
Densité: 1.06 g/cm ³	Point d'éclair : 79°C(c.f.)												
Solubilité dans l'eau : modérée	Température d'auto-inflammation : 715°C												
Tension de vapeur à 20°C : 47 Pa	Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.36-10												
	Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : 1.46												
<p style="text-align: center;">DONNEES ENVIRONNEMENTALES</p>	<p>La substance est toxique pour les organismes aquatiques.</p> 												
<p>NOTES</p>													
<p>Autres nombres ONU: 2312 (fondu); 2821 (solution). La consommation de boissons alcooliques aggrave les effets nocifs. Suivant le niveau de l'exposition, une surveillance médicale périodique est recommandée. Les symptômes de l'oedème pulmonaire ne se manifestent souvent qu'après quelques heures et sont aggravés par l'effort physique. Le repos et la surveillance médicale sont par conséquent essentiels. L'administration immédiate d'une thérapie inhalatoire appropriée (par ex., aérosol) devrait être envisagée par un médecin ou par une personne habilitée par lui. Cette fiche a été mise à jour partiellement en octobre 2004. Voir sections: Limites d'exposition professionnelle, Classification Européenne et Intervention en cas d'urgence.</p> <p style="text-align: center;">Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-61S1671.</p> <p style="text-align: right;">Code NFPA: H 3; F 2; R 0.</p>													
<p>AUTRES INFORMATIONS</p>													
<p>ICSC: 0070</p>	<p style="text-align: right;">PHENOL</p> <p style="text-align: center;">(C) PISSC, CCE, 1999</p>												

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:

La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

ANNEXE 8

Fiche de sécurité technique du Cuivre

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE CUIVRE (II) PENTAHYDRATE ICSC: 1416



CuSO₄·5H₂O
Masse moléculaire: 249.7

N° ICSC : 1416
N° CAS : 7758-99-8
N° RTECS : [GL8900000](#)
N° CE : 029-004-00-0
18.10.2001 Revu en réunion

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Non combustible. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques lors d'incendie.		En cas d'incendie à proximité: utiliser les agents d'extinction appropriés.
EXPLOSION			
CONTACT PHYSIQUE		EVITER LA DISPERSION DE POUSSIERE!	
• INHALATION	Toux. Mal de gorge.	Aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos.
• PEAU	Rougeur. Douleur.	Gants de protection.	Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche.
• YEUX	Douleur. Rougeur. Troubles de la vue.	Ecran facial ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les

			lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• INGESTION	Douleurs abdominales. Sensation de brûlure. Diarrhée. Nausées. Vomissements. Choc ou collapsus.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. Se laver les mains avant de manger.	NE PAS faire vomir. Donner abondamment à boire. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE	
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. (Protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire à filtre P2 pour particules nocives). NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement.	Bien fermer.	Symbole Xn Symbole N R: 22-36/38-50/53 S: 2-22-60-61 	
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS			
ICSC: 1416	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999		

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE CUIVRE (II) PENTAHYDRATE ICSC: 1416

D O N N E E S I M P O R	<p>ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: SOLIDE BLEU DE FORME VARIABLE .</p> <p>DANGERS PHYSIQUES:</p> <p>DANGERS CHIMIQUES: La substance se décompose en chauffant fortement , produisant des fumées toxiques et corrosives comprenant des oxydes de soufre . La solution dans l'eau est un acide faible. Attaque un grand nombre de métaux en présence d'eau.</p> <p>LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV (cuivre): 1 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2001). MAK: (pour le cuivre) 1 mg/m³; Catégorie de limitation du maximum: II, 1 (DFG 2000).</p>	<p>VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses aérosols et par ingestion .</p> <p>RISQUE D'INHALATION: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement par dispersion, surtout sous forme de poudre.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance est sévèrement irritante pour les yeux et la peau . La substance en aérosol est irritante pour les voies respiratoires . Corrosive par ingestion. Après ingestion, la substance peut avoir des effets sur le sang , les reins et le foie , entraînant une anémie hémolytique, une insuffisance rénale et une</p>
---	---	--

T A N T E S	<p>insuffisance hépatique .</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES: Risque d'atteinte pulmonaire lors d'une exposition répétée ou prolongée à l'aérosol. La substance peut avoir des effets sur le foie après ingestion .</p>	
PROPRIETES PHYSIQUES	Point de fusion (décomposition) : 110°C Densité: 2.3 g/cm ³	Solubilité dans l'eau à 0°C : 31.7 g/100 ml
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		La substance est très toxique pour les organismes aquatiques. La bioaccumulation de cette substance peut se produire le long de la chaîne alimentaire, par exemple dans les poissons. Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement.
NOTES		
Le point de fusion apparent dû à une perte d'eau de cristallisation est donné.		
AUTRES INFORMATIONS		
Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.		
ICSC: 1416		SULFATE DE CUIVRE (II) PENTAHYDRATE
		(C) PISSC, CCE, 1999
NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.	

ANNEXE 9

Fiche de sécurité technique du Zinc

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE ZINC (HEPTAHYDRATE)

ICSC: 0349


<p>Vitriol blanc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ Masse moléculaire: 287.6</p>
<p>N° ICSC : 0349 N° CAS : 7446-20-0 N° RTECS : ZH5300000 N° CE : 030-006-00-9 16.10.2001 Revu en réunion</p>

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Non combustible.		En cas d'incendie à proximité: utiliser les agents d'extinction appropriés.
EXPLOSION			
CONTACT PHYSIQUE		EVITER LA DISPERSION DE POUSSIERE!	
• INHALATION	Toux. Mal de gorge. Essoufflement.	Aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire.
• PEAU	Rougeur.	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche.
• YEUX	Rougeur. Douleur. Perte temporaire de la vue.	Lunettes de protection fermées.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis

			consulter un médecin.
• INGESTION	Douleurs abdominales. Diarrhée. Nausées. Vomissements.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Donner abondamment à boire. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE	
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients. Recueillir soigneusement les résidus, puis emporter en lieu sûr. (Protection individuelle spéciale: appareil de protection respiratoire à filtre P1 pour particules inertes). NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement.	Bien fermer.	Symbole Xn Symbole N R: 22-41-50/53 S: 2-22-26-39-46-60-61 	
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS			
ICSC: 0349	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999		

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE ZINC (HEPTAHYDRATE)

ICSC: 0349

D O N N E E S I M P O R T	<p>ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: POUDRE CRISTALLINE OU GRANULES .</p> <p>DANGERS PHYSIQUES:</p> <p>DANGERS CHIMIQUES:</p> <p>LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): Pas de TLV établie.</p>	<p>VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses aérosols et par ingestion.</p> <p>RISQUE D'INHALATION: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement par dispersion.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance est irritante pour les yeux , la peau et les voies respiratoires.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:</p>
---	--	---

A N T E S	
PROPRIETES PHYSIQUES	Point de fusion : 100°C Densité: 1.97 g/cm ³ Solubilité dans l'eau à 20°C : 54 g/100 ml
DONNEES ENVIRONNEMENTALES	 La substance est très toxique pour les organismes aquatiques.
NOTES	
Les recommandations de la fiche concernent aussi le Sulfate de zinc (CAS 7733-02-0) Cette fiche a été mise à jour partiellement en octobre 2004. Voir sections: Limites d'exposition professionnelle, Classification Européenne et Intervention en cas d'urgence.	
AUTRES INFORMATIONS	
Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.	
ICSC: 0349	SULFATE DE ZINC (HEPTAHYDRATE) (C) PISSC, CCE, 1999
NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

ANNEXE 10

Fiche de sécurité technique du Cadmium

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE CADMIUM

ICSC: 1318



CdSO_4
Masse moléculaire: 208.5


 N° ICSC : 1318
 N° CAS : 10124-36-4
 N° RTECS : [EV2700000](#)
 N° ONU : 2570

N° CE : 048-009-00-9
23.03.1999 Revu en réunion

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE			En cas d'incendie à proximité: tous les agents d'extinction sont autorisés.
EXPLOSION			
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	DANS TOUS LES CAS, CONSULTER UN MEDECIN!
• INHALATION	Toux. Maux de tête. Essoufflement. Faiblesse. Goût métallique.	Aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
• PEAU		Gants de protection.	Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche.
• YEUX		Lunettes de protection ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les

			lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• INGESTION	Crampes abdominales. Nausées. Choc ou collapsus. Goût métallique.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. Se laver les mains avant de manger.	Rincer la bouche. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE	
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients hermétiques; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. Recueillir soigneusement les résidus, puis emporter en lieu sûr. NE PAS laisser ce produit contaminer l'environnement. Tenue de protection chimique comprenant un appareil de protection respiratoire autonome.	Bien fermer.	Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires. Note: E <RET > Polluant marin important. Symbole T Symbole N R: 49-22-48/23/25-50/53 S: 53-45-60-61 Classe de danger ONU: 6.1 Classe d'emballage ONU: III	
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS			
ICSC: 1318	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999		

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

SULFATE DE CADMIUM

ICSC: 1318

D O N N E E S I	<p>ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: CRISTAUX BLANCS.</p> <p>DANGERS PHYSIQUES:</p> <p>DANGERS CHIMIQUES: Des fumées toxiques se forment sous l'effet de la chaleur.</p> <p>LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV ((TWA)): 0.01 mg/m³ (Cadmium), A2 (ACGIH 1998)</p>	<p>VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation et par ingestion.</p> <p>RISQUE D'INHALATION: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement par dispersion.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance est irritante pour les voies respiratoires.</p>
--	---	--

M P O R T A N T E S	<p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES: La substance peut avoir des effets sur les poumons et les reins , entraînant une insuffisance fonctionnelle et des lésions tissulaires. Cette substance est probablement cancérigène pour l'homme.</p>	
PROPRIETES PHYSIQUES	Point de fusion : 1000°C Densité: 4.7 g/cm ³	Solubilité dans l'eau à 0°C : 75.5 g/100 ml
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		La substance est toxique pour les organismes aquatiques. La bioaccumulation se produit dans la chaîne alimentaire de l'homme, en particulier dans les plantes . Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement en raison de sa persistance dans l'environnement.
NOTES		
Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-61G64c		
AUTRES INFORMATIONS		
Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.		
ICSC: 1318		SULFATE DE CADMIUM
(C) PISSC, CCE, 1999		
NOTICE LEGALE IMPORTANTE:	La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.	

RESUMES

ملخص :

المياه الملوثة الاصطناعية تحتوي على مجموعة هائلة و متنوعة من المركبات الكيميائية مثل الفينول و المعادن الثقيلة و هذا ما يجعلها المصدر الرئيسي لتلوث المياه الجوفية. الفينول ينتمي إلى عائلة المركبات العطرية ، يستعمل في صناعة المركبات الصيدلانية ، الملونات ، المبيدات ، العطور، الزيوت الأساسية و المذيبات . ينتمي الفينول إلى مجموعة المركبات السامة للماء.

المعادن الثقيلة ترافق عددا كبيرا من مياه الصناعة (التعدين) أو المياه الحضرية و حتى المياه شبه الطبيعية مثل مياه الصرف المتولدة عن المناجم.

هذا العمل يبين لنا استعمال الكربون غير المشبع المتحصل عليه ابتداء من بقايا المنتجات الزراعية . في عملية إدمصاص الفينول كمثال على الملونات العضوية و المعادن الثقيلة (Cu ، Zn ، Cd) كمثال على الملونات غير العضوية.

بقايا المنتجات الزراعية نظفت بالماء المقطر و جففت ثم أحرقت ع ند $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ في غياب عن الهواء لمدة ساعتين (02 سا) عند استعمال هذه المادة في عملية الإدمصاص.

استطعنا التحصل على زمن التوازن بالنسبة للفينول و المعادن الثقيلة ، كذلك درسنا تأثير بعض العوامل مثل حجم حبيبات المادة المدمصة، درجة الحرارة، سرعة المزج، الـ Ph، زمن التفاعل ، التركيز الابتدائي...

النتائج العملية سمحت لنا أيضا بتحديد موحد حرارة الإدمصاص بالنسبة للفينول و المعادن الثقيلة.

في النهاية استطعنا التوصل إلى النتائج التالية:

بالنسبة للفينول بتركيز ابتدائي = 20مغ /ل و درجة حرارة $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ و قطر حبيبة أقل من 0.1 ملم و سرعة مزج = 600 دورة/دقيقة، المردود يصل إلى 70.%.
0.1

بالنسبة للمعادن الثقيلة بتركيز ابتدائي = 10 مغ /ل و درجة حرارة 20C° و قطر حبيبة أقل من 0.1 ملم و سرعة مزج = 600 دورة/دقيقة و 3 < Ph < 6 ، المرود يصل إلى 90% .

كلمات مفاتيح :

مياه ملوثة صناعية، فينول، Cu ، Zu ، Cd ، ملونات عضوية، إدمصاص ، مادة مدمصة طبيعية

Abstract

The presence of various pollutant species such as phenol and heavy metals in industrial wastewater constitutes a potential source of ground water pollution. The phenol makes party of the family of made up aromatic. It is used for the manufacture of pharmaceutical products, the synthetic dyes, resins, the pesticides, the tanning matters, the perfumes, the lubricants, essential oils and solvents. Because of their strong toxicity in water, the phenols appear in the category of risk of pollution water. Heavy metals are present in many industrial, urban waste waters, and even in waters which could be considered natural, for instance surface or ground waters contaminated with mines leacheate.

In this work we propose a study on the adsorption of phenol contained in industrial waste water or of the aqueous solutions by the carbon not activated obtained from a local cereal by-product.

The adsorbents were washed before used in order to eliminate all the impurities, then calcined at a temperature of 600°C in exclusion of the air. The application of these derived agricultural produce to the retention or fixing of heavy metals and phenol led to determine the kinetics where equilibrium is obtained at the end of 90 minutes for the phenol and 30 minutes for the heavy metals. The study of kinetics shows that it is a kinetic for the pseudo-second order controlled by intraparticule diffusion phenomena, for the two types of pollutants. The isotherm of adsorption was also examined. For the phenol, at low concentrations, it is of type IV according to the classification of Brunauer, Emmet and Teller and at high concentrations it gives a pace of an isotherm to multi-layer. For the heavy metals, it is of type C for the

classification of Langmuir. This study is undertaken relative to the effect of the pH, the initial concentration.

The results show high retention of the phenol; exceeding 70% for an initial concentration of 20 mg/l, at 20°C, a mean size diameter of 0.1 mm, a mixing velocity of 600 rpm, an adsorbent concentration of 10 g /l, a pH=3 and contact time of two hours. And for the considered metallic ions; exceeding 90% for an initial concentration of 10 mg/l, at 20°C, a mean size diameter of 0.1 mm, a mixing velocity of 600 rpm, an adsorbent concentration of 10 g /l, a pH between 3 and 6 and contact time of two hours.

Keywords: by-products, phenol, heavy metals, Copper, Zinc, Cadmium, adsorption, removal, water, waste water, characterisation.

Résumé

Les rejets des eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes et très diverses de composés chimiques, comme le phénol et les métaux lourds, ce qui les rends la source potentielle de la pollution des eaux souterraines. Le phénol fait parti de la famille de composées aromatiques. Il est utilisé pour la fabrication de produits pharmaceutiques, colorants, les résines synthétiques, les pesticides, les matières tannantes, les parfums, les lubrifiants, les huiles essentielles et les solvants.

En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les phénols figurent dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Les métaux lourds accompagnent de très nombreuses eaux industrielles (ex: la métallurgie) ou urbaines, et même des eaux qu'on pourrait considérer " naturelles " comme les eaux de drainage des mines.

Dans le présent travail nous proposons une étude sur l'adsorption du phénol et des cations métalliques (Zinc, Cadmium, Cuivre) contenus dans les eaux usées industrielles ou des solutions aqueuses par le carbone non activé obtenu à partir des sous produits de céréales et d'autres dérivés de produits agricoles (noyaux de dattes.). Les adsorbants utilisés ont été préalablement lavés afin d'éliminer toutes les impuretés, puis calcinés à une température de 600°C en exclusion de l'air. La caractérisation de ce support a été aussi examinée.

L'application de ces sous produits agricoles à la rétention ou fixation du phénol et des métaux lourds conduit à déterminer la cinétique où l'équilibre est atteint au bout de 90 minutes pour le phénol et 30 minutes pour les métaux lourds. Elle est une cinétique du pseudo second ordre contrôlée par une diffusion intraparticulaire et ceci est valable pour le phénol et les trois éléments minéraux. L'isotherme d'adsorption a été aussi examinée. Pour le phénol, elle est du type IV selon la classification de Brunauer, Emmet et Teller aux faibles concentrations et aux fortes concentrations elle donne une allure d'une isotherme à marche ou à escaliers. Pour les métaux lourds, elle du type C selon la classification de Langmuir. Cette étude est menée relativement à l'effet de paramètres tels que la taille des particules, le pH, la concentration initiale, le rapport solide/liquide. Nous avons trouvé

qu'avec une concentration de 20mg/l; une température de 20°C; granulométrie inférieure à 0.1mm, une vitesse d'agitation de 600tr/min, un rapport de 0.5g d'adsorbant/50ml de la solution (10g/l), pH≈3, le rendement de la rétention atteint les 70% pour le phénol. Pour les cations métalliques avec une concentration de 10mg/l; une température de 20°C; granulométrie inférieure à 0.1mm, une vitesse d'agitation de 600tr/min, un rapport de 0.5g d'adsorbant/50ml de la solution (10g/l), 3<pH<6, le rendement de la rétention dépasse 90%.

Mots clés : eau usée industrielle, phénol, Cuivre, Zinc, Cadmium, polluant organique, polluant inorganique, adsorption, élimination, adsorbant naturel, caractérisation.