

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présentée et soutenue par

Nedjari Roukia

21/ juillet/t2019

Thème

**Adsorption des métaux lourds (Pb et Cd) sur une poudre de kératine
en milieux aqueux**

Mr ZIATI Mounir	Maitre de conférences A - FS-UMBB	Président
Mr SOUAG Rafika	Maitre de conférences A - FS-UMBB	Promotrice
Mme AKSIL Tounsia	Maitre de conférences A - FS-UMBB	Examinatrice
Mme AMROUCHE Dahbia	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinatrice
Mme SIDI ALI Fatiha	Enseignante Chercheur –IAP-	Co-Promotrice

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu pour me avoir donné la santé, la volonté et le courage sans les quels ce travail n'aurait pas pu aboutir.

*Je présente mes sincères remerciements à mon promotrice **Mme Souag Rafika** m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration.*

*Mes sincères remerciements à **Mme Sidiali Fatiha** d'avoir m'orienté durant ce travail.*

Je n'oublie pas mes sincères remerciements pour les responsables du laboratoire chimie de l'environnement niveaux de l'institut de IAP ou j'ai élaboré mon travaille

*Mon vif remerciements adressé aux membres **Mr ZIATI Mounir** à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury et **Mme AKSIL Tounsia** et **Md AMROUCHE Dahbia** d'avoir accepté de juger mon travail et d'en être les membres de ce jury et pour avoir accepté d'examiner notre travail*

Je remercie tous ceux qui mon aider de prêt ou de loin et tous ceux que j'ai oublié



Dédicace

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices Consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte

Son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères bilal et charaf et mes soeur Nadia ,Amera ,Soade, Ashwaq et Aya pour leur aide

A mes amies Hanane, Feriel ,fatima ,Sara ,Maissa Nserine et Najiya pour tous ces moments qu'on a partagés ensemble .et toute mes collag merci

Liste des abréviations

OMS : Organisation Mondiale de Sante

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)

m : masse d'adsorbat (g)

K : constante de Freundlich

C₀ : Concentration de initiale l'adsorbat

V₀ : volume de solution file

C : concentration de solution mère

V : volume de solution mère

q_m la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

b : constant d'adsorption

Q_e : quantité adsorbée de l'adsorbat

R% :le rendement de l'adsorption

P : pression à l'équilibre,

P₀ : pression de vapeur saturante,

v : volume de gaz adsorbé à la pression P,

v_m : volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète

C : constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide

H% : le taux d'humidité

ξ : La porosité de l'adsorbant

J : La masse volumique

VPT : Le volume poreux total

DRX : diffraction des rayons X

FRX : fluorescence X (FRX)

MEB : microscope électronique à balayage

IR : Infra rouge

SAA : spectrométrie absorption atomique

Da : dalton masse atomique de protéine

Liste des figures parties bibliographie

Fig.I.1 : le cadmium	6
Fig. II.1 : principe d'adsorption	13
Fig.II.2 : adsorption chimique	14
Fig. II. 3 : la surface Interne et externe d'un adsorbant	15
Fig. II.4 : La structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes	16
Fig.II.5 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif	17
Fig.II.6 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption	21
Fig. II.7 : Représentation générique des acides aminés	24
Fig. II.8 : Formation de la liaison peptidique	25
Fig.II.9 : la kératine de la corne	26
Fig.II.10 : différent interaction dans chaîne karénique.....	10

Liste des figures partie expérimentale

Fig.III.1 : protocole de la préparation de la poudre de kératine.....	30
Fig.III.2 : spectroscopie infra rouge.	33
Fig.III.3 : microscope électronique à balayage	34
Fig.III.4 : La spectrométrie absorption atomique(SAA).	39
Fig.IV.1 : Diffractogramme de la poudre brute de kératine.....	41
Fig.IV.2 : spectre d'infra rouge de la poudre de kératine	42
Fig.IV.3 : planche photographique de la poudre au MEB	44
Fig. IV. 4: adsorption de Pb^{2+} en fonction de temps de contact	45
Fig. IV. 5: adsorption du Cd^{2+} en fonction de temps de contact.....	45
Fig. IV.6 : effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+}	46
Fig. IV.7 : effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+}	46
Fig. IV.8 : l'effet de PH sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+}	47
Fig. IV.9 : l'effet de PH sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+}	47
Fig. IV.10 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Pb^{2+}	48
Fig. IV.11 : Effet de la dose d'adsorbant sur d'adsorption du Cd^{2+}	48
Fig. IV.12 : effet de la concentration initiale des ions Pb^{2+} sur l'adsorption	49
Fig. IV.13 : effet de la concentration initiale des ions Cd^{2+} sur l'adsorption	49
Fig. IV.14 : Application de modèle de pseudo-premier ordre pour le Pb.	51
Fig.IV.15 : Application de modèle de pseudo-premier ordre pour le Cd.....	51
Fig.IV.18 : modélisation d'isotherme de Langmuir.	53
Fig.IV.19 : modélisation d'isotherme de Freundlich de Pb	54
Fig. IV.20 : modélisation de l'isotherme de Langmuir sur l'adsorption du Cd^{2+}	56
Fig. IV.21 : modélisation de l'isotherme de Freundlich sur l'adsorption du Cd^{2+}	56

Liste des tableaux partis bibliographies

Tableau I.1 : sources de pollution [5]	2
Tableau I.2 : Tableau périodique de Mendeleïev [8]	4
Tableau I.3 : Fiche technique de cadmium	6
Tableau I.4 : fiche technique de plomb [1]	8
Tableau I.5 : les normes des métaux lourds dans l'eau potable.....	12
Tableau II.1 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels	20

Liste des tableaux partie expérimentale

Tableau III.1 : Les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de temps sur l'adsorption	36
Tableau III.2 : les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la granulométrie de l'adsorbant sur l'adsorption.....	37
Tableau III.3 : les conditions expérimentales pour l'étude l'effet de pH sur l'adsorption.....	37
Tableaux III.4 : les conditions expérimentales de l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption.....	38
Tableau III.5 : conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	38
Tableau IV .1 : caractérisations physicochimiques de l'adsorbant.....	40
Tableau IV.2 :Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique(%).....	41
Tableau IV.3 : indexation des bandes d'adsorption de la poudre de kératine	43
Tableau IV.4 : effet de temps de contact sur l'adsorption des ions Pb^{2+}	44
Tableau IV.5 : effet de temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+}	44
Tableau IV.6 : Effet de granulométrie sur la quantité adsorbée	45
Tableau IV. 7 : L'effet de pH sur la capacité d'adsorption	46
Tableau IV.8 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption	47
Tableau IV.9 : Effet de concentration initiale des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la capacité d'adsorption	48

Tableau IV.10 : valeurs optimales des différents paramètres	49
Tableau IV.11 : résumé l'ensemble des paramètres des deux modèles 1er et 2em ordre.....	52
Tableau IV.12 : Comparaisons entre modèle de langmuir et freundlich sur l'adsorption des ions Pb ²⁺	54
Tableau IV.13 : Comparaisons entre modèle de langmuir et freundlich sur l'adsorption des ions Cd ²⁺	56
Tableau IV. 14 : détermination de paramètre d'équilibre.....	56

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : la pollution des par les métaux lourdes

I. Pollution de l'eau.....	2
I.1.définition de la pollution d'eau	2
I.2. Source de la pollution de l'eau.....	2
I.3.Les principaux types de polluants	3
I.3.1.Les matières organiques	3
I.3.2.Les éléments minéraux nutritifs	3
I.3.3. Les métaux lourds	3
I.4. La pollution des eaux par les métaux lourds.....	3
I.4.1.Définition.....	3
I.4.2.Principale Source d'émission	4
I.4.3. Les rejets des métaux lourds dans l'eau	4
I.4.4. La toxicité par les métaux lourds	5
I.5.Généralité sur le cadmium	5
I.5.1. Effet sur la santé.....	7
I.5.2.Impact sur l'environnement.....	7
I.6. Généralité sur le plomb.....	8
I.6.1.Effet de plomb sur la santé :	9
I.6.2.Effets du plomb sur l'environnement :	9
I.7. La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques :	10
I.7.1.La précipitation chimique :	10
I.7.2. L'osmose inverse	10
I.7.3. Coagulation-floculation :	11
I.7.4. L'électrolyse	11
I.7.5.L'électrocoagulation.....	11
I.7.6. L'adsorption.....	12

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

Introduction	13
II.1 Définition générale de l'adsorption	13
II.2.Principe d'adsorption.....	13
II.3.Les type d'adsorption :	14
II.3.1.Adsorption physique	14
II.3.2.Adsorption chimique :	14
II.4.Les adsorbants	15
II.4.1. Le réseau poreux :	15
II.4.2.Structure des grains	16
II.4.3.La surface spécifique	16
II.5.Les principaux adsorbants	16
II.5.1.Charbons actifs	17
II.5.2.Argiles	18
II.5.3.Les zéolithes	18
II.5.4. Adsorbants minéraux.....	18
II.5.5.Adsorbants organiques	18
II.6. Paramètres affectant l'adsorption	19
II.6.1.Caractéristiques de la molécule	19
II.6.2. Solubilité.....	19
II.6.3. La température :	19
II.6.4.Influence du pH	19
II.6.5. Distribution de la taille des pores et des grains de l'adsorbant	19
II.7.Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption	20
II.7.1.Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I	20
II.7.2.Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III	20
II.7.3.Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV	21
II.7.4.Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V	21
II.8. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	21
II.8.1. Modèle de Langmuir	22
II.8.2.Modèle de Freundlich.....	22

II.9.Cinétique d'adsorption	23
II.9.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	23
I.9. 2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	23
II.10. La kératine	24
II.10.1.Structure de la kératine	24
II.10.2.sources en de kératine.....	25
II.10.3. Stabilité de la kératine :	27

Chapitre III :parti expirimentale

Introduction	29
I. Procédé expérimental.....	29
I.1. Préparation de l'adsorbant	29
I.2. détermination des paramètres de l'adsorbant.....	31
I.2.1. le taux d'humidité	31
I.2.2.Le pH	31
I.2.3.La masse volumique apparent et La masse volumique réelle.....	31
I.2.4.le volume poreux totale (VPT)	31
I.2.5.la porosité de l'adsorbant	32
II. Caractérisation spectrale de l'adsorbant	32
II.2.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	33
II.3.Analyse par fluorescence X (FRX)	33
II.4.Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	34
III Etude paramétrique	34
III.1.Préparation des échantillons.....	35
III.2. Etude cinétique de l'adsorption de plomb et de cadmium	36
III.2.1. l'influence de temps de contact.....	36
III.2.2. l'influence La granulométrie de l'adsorbant	36
III.2.3. l'influence pH.....	37
III.2.4. l'influence de La concentration initiale de l'adsorbat	37
III.2.5. l'influence de La dose de l'adsorbant	38
III.3. méthode d'analyse par La spectrométrie absorption atomique.....	39

Chapitre IV : Résultats et discussion

I. Caractérisation de l'adsorbant.....	40
I.1. Résultats de caractérisation physicochimique de l'adsorbant.....	40
I.2. Résultats de caractérisations spectrales de l'adsorbant.....	40
I.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	40
I.2.2. Analyse par fluorescence X (FRX).....	41
I.2.3. caractérisation par l'infrarouge :.....	42
I.2.3. caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	43
II. Etude paramétriques sur l'adsorption de Pb ²⁺ et Cd ²⁺	44
II.1. Etude de l'influence de temps de contact	44
II.2.2. Effet de granulométrie	45
II.2.3 Effet de pH.....	46
II.2.4. Effet de la dose d'adsorbant	47
II.2.5 Effet de la concentration initiale des ions métallique	48
III. Modélisation de la cinétique d'adsorption	50
III.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre	50
III.2 modèle de la cinétique de deuxième ordre	51
IV. Modélisation des isothermes d'adsorption des ions Pb ²⁺ et Cd ²⁺	52
IV.1. modélisation des isothermes d'adsorption des ions Pb ²⁺	52
IV.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption pour les ions Cd ²⁺	55
Conclusion générale	57
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de traitement des eaux, plusieurs méthodes ont été utilisées, des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds. Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques d'adsorption. Cette technologie a déjà montré son potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds).

L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'adsorption de quelques ions métalliques : plomb et le cadmium, sur une poudre de kératine obtenue à partir des cornes de moutons.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de la pollution des eaux en générale et la pollution des eaux par les métaux lourds en particulier.

Dans le chapitre II, on s'intéresse à la théorie de l'adsorption, ainsi que ses principales applications, les modèles employés pour décrire la cinétique, les isothermes d'adsorption et les principaux facteurs influant sur l'adsorption.

Le troisième chapitre est consacré à la partie expérimental où nous détaillerons le protocole de préparation et de caractérisation de la poudre de kératine. L'étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption de Plomb et de cadmium, et la validation des différents modèles de l'isotherme seront développés dans ce chapitre.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus, leurs discussions et on terminera notre travail par une conclusion générale.

RAPPELE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Pollution de l'eau

L'eau est une molécule associant de deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène de formule brute H_2O , indispensable à la survie de tout être vivant animal ou végétal par conséquent l'eau doit présenter une bonne qualité pour que les êtres vivants puissent la consommer. Plusieurs facteurs influent sur la qualité d'eau, physiques (pH, turbidité etc.), chimique (matière en suspension, la matière minérale etc.) et biologiques (teneur en microorganisme) donc une perturbation de ces facteurs va provoquer une altération de sa qualité on parle de la pollution d'eau.

I.1. Définition de la pollution d'eau

La pollution de l'eau est l'altération de sa qualité et de sa nature par l'introduction d'un polluant toxique. Cette notion de dégradation est très importante, puisqu'il nous parle de l'altération de sa qualité qui rend leur consommation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique [1]. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines [2] [3].

I.2. Source de pollution de l'eau

La pollution de l'eau peut se manifester naturellement c'est-à-dire par des phénomènes naturels par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux, par érosion ou dissolution engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, des éruptions volcaniques [2] [4], mais généralement se manifeste par des activités humaines habituelles et industrielles. Le tableau I.1 résume les types, la nature et l'origine de pollution.

Tableau I.1 : sources de pollution [5]

Type de pollution	Nature	Origine
Physique	Rejets d'eau chaude M.E.S (matières en suspension) Matière organique	Centrales thermiques, nucléaires. Rejets urbains, érosion des sols Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
Chimique	Fertilisants (nitrate, phosphate) Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...) Pesticides (insecticides, Détergents Hydrocarbures	Agriculture, lessives, agriculture, déchets Industrie, Industries agriculture Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

I.3. Les principaux types de polluants

I.3.1. Les matières organiques

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 [2] [6].

I.3.2. Les éléments minéraux nutritifs

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [7]. 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 [2].

I.3.3. Les métaux lourds

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, Plomb 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 [9].

I.4. La pollution des eaux par les métaux lourds

I.4.1. Définition

Les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présentés à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments et les eaux de surface [10,11].

Les métaux lourds ne sont pas lourds en termes de masse atomique, de densité ou numéro atomique, les métaux de la classification périodique exceptés sont ceux des deux groupes I et II [13,14] caractérisés par une masse volumique élevée supérieure à 5 g/cm^3 , dans le quelle le terme des métaux lourds regroupe les éléments pouvant avoir un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes végétaux et animaux quand leur teneur dépasse les normes [12].

Tableau I.2 : Tableau périodique de Mendeleïev [8]

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

I.4.2.Principale Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, le traitement des surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les teintureries, le verre, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs et la circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc [9].

I.4.3. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant des nombreuses années, les industries situées à proximité des cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène, il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.).

Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [2].

II.4.4. La toxicité par les métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limite la quart de la contamination par les métaux lourds est due aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs comme la nature du sol [2] :

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité etc.

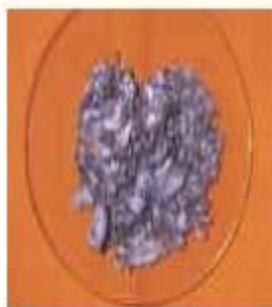
La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer mais la plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse [15]

I.5.Généralité sur le cadmium

Le cadmium appartient au groupe IIB de la classification périodique des éléments en même temps que le mercure et zinc. est un métal blanc argenté, mou et malléable, il dégrade au contact de l'air, 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 volumique 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. 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, le tableau résume les propriétés chimiques de cadmium [16].

Tableau.I.3 : Fiche technique de cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g/.mol
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 DerWaals)	0.154nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d10 5s2
Energie de première ionisation	866 kJ. Mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ mol ⁻¹
Potentiel standard	0,402 V
Découverte	1817



v

Fig.I.1 : le cadmium

I.5.1. Effet sur la santé

Le cadmium n'est pas un oligoélément car n'a aucune rôle physiologique dans les corps humaine mais sa pénétration à travers les nourritures (le foie, les champignons, les moules, etc.) ou la consommation d'une eau contaminée par ce métal altère le corps humain.

Les problèmes que le cadmium peut provoquer sont [2] :

- Fracture des os
- Problèmes au système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer

I.5.2. 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 issues des activités naturelles ou humaines qui influent de façon négative sur l'environnement [17] :

1. 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.
2. 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.
3. 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 [2].

I.6. Généralité sur le plomb

Le plomb est un élément chimique appartient au groupe IVA de la classification périodique des éléments, il est de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82[11]. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium a deux états d'oxydation 2+ et 4+. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement Pb^{2+} en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités [18].

Tableau.I.4 : fiche technique de plomb [1]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2
Energie de première ionisation	715,4 kJ mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ. Mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ mol ⁻¹ Energie
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb^{2+} / Pb) ; -1,5 V (Pb^{4+} / Pb^{2+})

I.6.1.Effet de plomb sur la santé

Plomb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu. Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme par la chaîne alimentaire. L'organisation Mondiale de la Santé signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau [19]. Les effets pathologiques d'une toxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [20]. Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer Ca dans les os) donc sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes, Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb [19]. Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes [11].

I.6.2.Effets du plomb sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb qu'on trouve dans l'environnement sont les résultats des activités humaines. A cause de l'utilisation de ce dernier dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé [22].sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [23].

Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des tuyaux. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est la raison essentielle qui a amené à changer les tuyauteries destinées au transport d'eau potable par des tuyaux en PVC ou/et en béton pour la sauve garde de l'être humain et l'environnement [24].

Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes.

Les fonctions des phytoplanctons peuvent être aussi perturbées [38]. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles [25].

I.7. La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques

Plusieurs techniques de traitement des eaux sont appliquées sur des eaux chargées en métaux lourds dans la but d'éliminer ou minimiser la concentration des métaux dans l'eau spécialement l'eau potable on site [1] :

I.7.1. La précipitation chimique

La précipitation chimique consiste à piéger les métaux présents dans les eaux se forme des sels [26]. se fait par l'injection des hydroxydes de soude ou de carbonate dans la quelle elle est appliquée sur une gamme de pH différent car chaque métal a son propre pH de précipitation [27] les sels formes pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation telles que la filtration, la sédimentation ou la flottation.

La précipitation chimique est loin d'être la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux [1] .

I.7.2. L'osmose inverse

L'osmose inverse est une technique de traitement des eaux de deux compartiments, son principe est fait par application de pression sur le compartiment contenant l'eau à traiter supérieure à la pression osmotique qui va forcer l'eau à traverser la membrane semi-perméable qui ne laisse passer que les molécules d'eau vers le compartiment moins concentré [1].

Les pressions appliquées pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds peuvent atteindre 150 bars [1], l'utilisation de l'osmose inverse permet d'obtenir une concentration en métaux résiduelle très faible mais nécessite un pré-conditionnement de l'eau à traiter [28] et pose des problèmes de régénération [29]. De plus, l'osmose inverse ne permet qu'un traitement de 75% du volume d'eau à traiter [28]. Le problème du colmatage des membranes est relativement rapide [30].

I.7.3. Coagulation-floculation

Cette technique de traitement est utilisée pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. L'objectif est basé sur l'élimination des matières en suspension et des particules colloïdales présentes dans l'eau. La coagulation –floculation sont deux étapes successives pour le traitement des eaux dans laquelle la coagulation est faite pour déstabiliser les matières en suspension et les particules colloïdales par l'ajout d'un élément chimique à l'eau appelé coagulant. Le phénomène de coagulation se manifeste par les forces d'attraction entre les matières en suspension et les particules colloïdales, ayant des charges négatives. Le coagulant qui a une charge positive dont ces particules se rattachent l'un à l'autre on forme des floes, qui détruisent la stabilité de la solution et entraînent leur sédimentation de chocs entre les particules [31].

Dans le cas des eaux chargées en métaux, le coagulant ajouté a pour rôle de transformer les métaux lourds dissous en un composé insoluble et le floculant déstabilise les particules en micro floe et ensuite en floes plus volumineux qui précipiteront plus facilement [32].

I.7.4. L'électrolyse

L'électrolyse permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire par transfert de phase entre la solution et la cathode. Cette méthode s'emploie surtout pour des fortes concentrations en cations (g/l) [33]. La complexité des effluents à traiter limite l'utilisation d'une telle méthode par réduction du rendement énergétique de l'installation et par empoisonnement des électrodes. Cette méthode permet d'atteindre des concentrations résiduelles de l'ordre de mg/l [34].

I.7.5. L'électrocoagulation

Ce système de traitement est basé sur un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux. On précipite les métaux présents dans les eaux à traiter dans laquelle les contaminants à des charges électriques vont se neutraliser par des ions de charge opposée. Par effet on aura une déstabilisation des contaminants fournis par le système. La spécification exacte du système est établie en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée [35].

I.7.6. L'adsorption

Ce système de traitement est basé sur l'écoulement de l'eau à traiter sur une surface poreuse ce qui va piéger les métaux lourds et d'autres espèces comme les bactéries, les matières en suspension, le phénomène d'adsorption dépend des interactions entre les molécules à éliminer et l'adsorbant.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption [1].

I.8. Les normes des métaux lourds l'eau potable

Selon l'Organisation mondiale de la Santé, la concentration des métaux dans l'eau destinée à la consommation humaine et les eaux usées ne va pas dépasser les normes mentionnées sur le tableau I.5 [36][37].

Tableau I.5 : les normes des métaux lourds dans l'eau potable et l'eau Usée

Métaux lourds	Norme dans l'eau potable selon OMS (µg /l)	Norme dans les eaux usées (mg/L)
Pb	50	0.5
Hg	1	0.01
Cr	50	2
As	50	0.1
Se	10	-
Ni	100	2
Cu	100	1
Zn	100	2
Cd	5	0.1

Introduction

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques[1]

II.1 Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des matières dissoutes dans une fluide (gaz ou liquide) est appelée adsorbat se fixent à la surface d'un solide poreux appelé adsorbant ses pores sont des sites où se fixent les molécules d'adsorbés appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [38].

II.2.Principe d'adsorption

Le phénomène d'adsorption s'agit du transfert d'une phase liquide (contenant des substances) vers une phase solide avec rétention des molécules en solution et en suspension dans l'eau sur la surface de contact du d'adsorbant. Elle peut se décomposer en 4 phases [39] :

- Transfert de la particule de l'eau libre vers l'eau liée (très rapide)
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec l'adsorbant (rapide),
- Diffusion de l'eau à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lent),
- Adsorption des particules dans un micropore de l'adsorbant (très rapide)

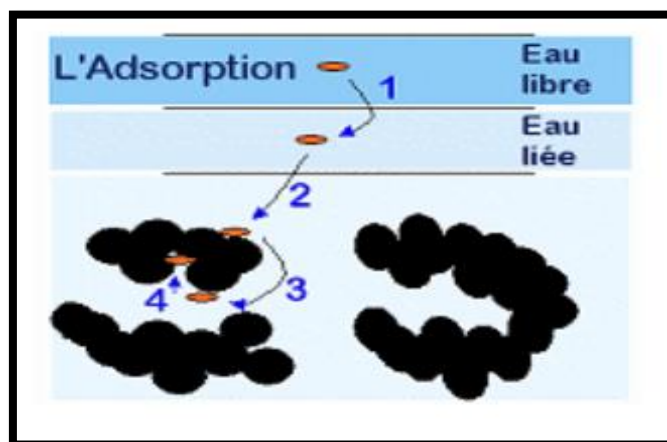


Fig. II.1 : principe d'adsorption [38]

II.3. Les type d'adsorption

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption se manifeste par des force d'attraction faible entre l'adsorbant qui présent la surface solide et les molécules dissouts dans la phase liquide, ces force sont de type van-der-Waals. Le phénomène est basé sur la condensation des molécules sur la surface de l'adsorbant à baisse température, c'est un phénomène réversible non spécifique qui met en jeu des énergies faibles de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol⁻¹ [41].

II.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorptions résulte la formation des liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant par le transfert des électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [41].

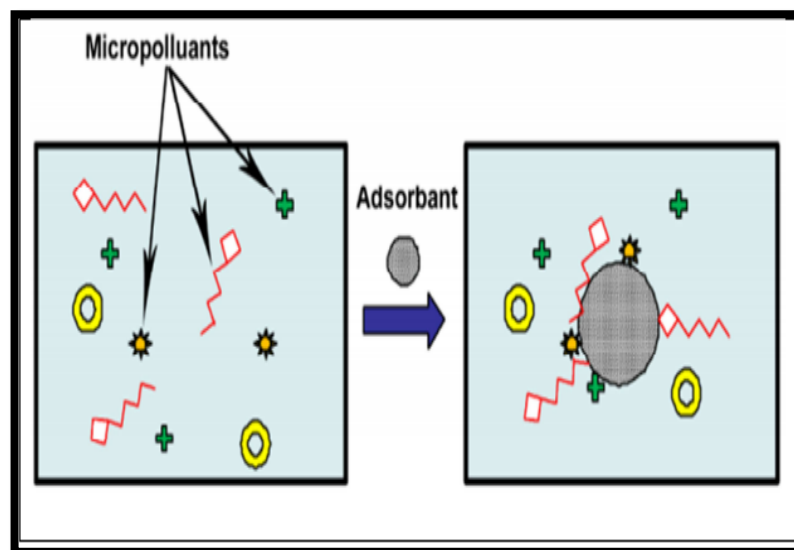


Fig.II.2 : adsorption chimique [41]

II.4. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Les adsorbants possèdent des propriétés spécifiques comme la surface spécifique, la porosité...etc.

II.4.1. Le réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est un facteur très important, constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau.

D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) les pores sont classifiés en trois catégories [38]

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

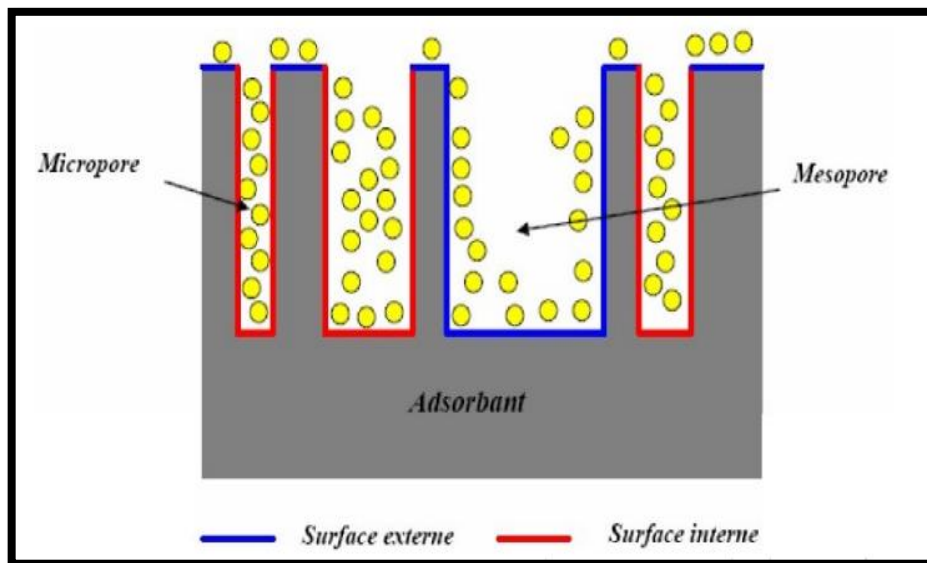


Fig. II. 3 : la surface Interne et externe d'un adsorbant [1]

II.4.2. Structure des grains

On distingue des adsorbants de structure homogènes et des adsorbants de structure hétérogènes [38]

- les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs)
- adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

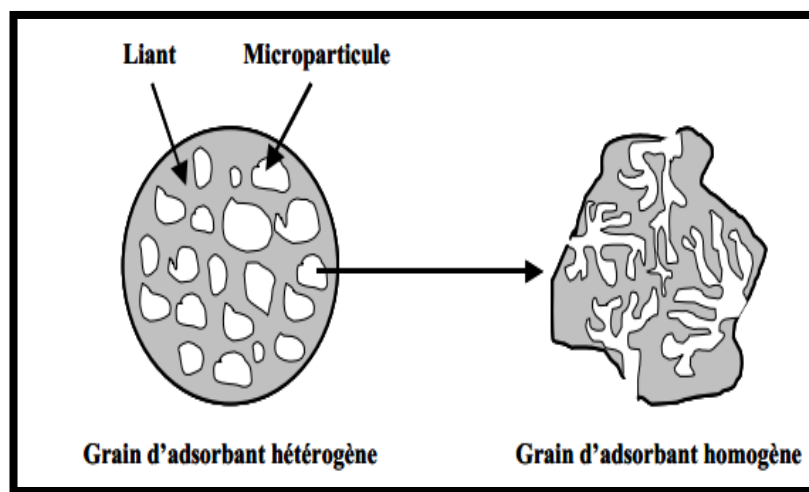


Fig. II.4 : La structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes [38].

II.4.3. la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat, par unité de masse d'adsorbant [37], on distingue la surface externe ainsi que la surface interne, la surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores, c'est la surface non poreuse, par contre la surface interne est uniquement la surface des parois des micropores à cause de la proximité des parois, des multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant.[38]

II.5. Les principaux adsorbants

Les adsorbants sont des solides ayant un pouvoir d'adsorption selon la surface spécifique, les adsorbants les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les aluminés activées.

II.5.1.Charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés [1]

Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [39],

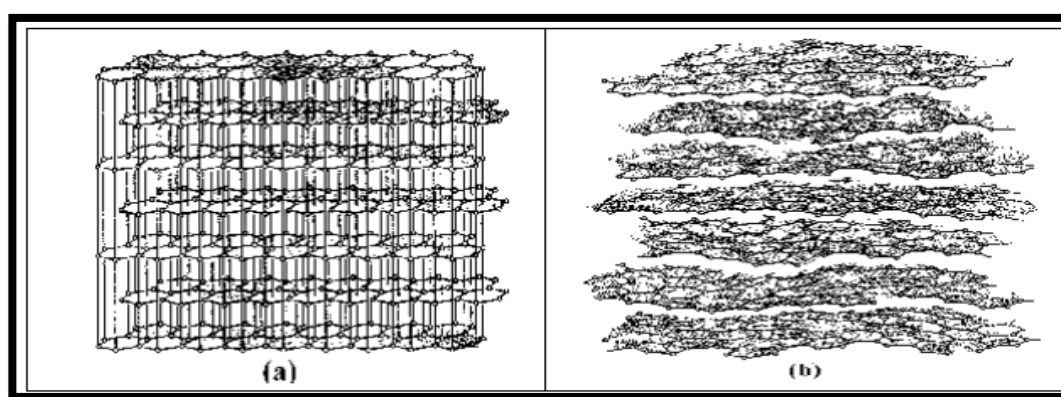


Fig.II.5 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif [46].

La plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons. Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau [40, 41].

II.5.2.Argiles

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie [40].

Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates, en plus des autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes [42.43].

Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite) [40].

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption : les argiles gonflables et les non gonflables, les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant, et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par apport aux argiles non gonflables [44].

II.5.3. Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [45].

II.5.4. Adsorbants minéraux

Les alumines et divers oxydes métalliques présentent des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m².g⁻¹). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur méso porosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs [45].

II.5.5. Adsorbants organiques

Les résines macromoléculaires ont une surface spécifique entre 300 et 750 m².g⁻¹ ; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible) [45]

II.6. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [44,45].

Il s'agit des paramètres suivants :

II.6.1. Caractéristiques de la molécule

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [46]. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre des pores d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [44].

II.6.2. Solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. [44].

II.6.3. La température

La température est un facteur très important, elle influe sur le degré de déplacement des particules dans le quelle à température de 20°C le processus d'adsorption aurais pas influencé .

II.6.4. Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces des métaux lourds augmente avec le pH, lorsque le pH augmente la compétition avec le proton décroît, de plus de nouveaux sites réactionnels peuvent céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de réactivité de milieux [47]

II.6.5. Distribution de la taille des pores et des grains de l'adsorbant

La taille des pores est une caractéristique important de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée lorsque la taille des grains de l'adsorbant est plus petites [48].

Tableau II.1 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels [49]

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Tailles des pores (nm)	(nm) Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5	,0 0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

II.7.Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse), Elles permettent essentiellement [39,40] :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat

II.7.1.Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractérisée d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, on constate la saturation des sites d'adsorption progressivement dès les faibles concentrations, la forme de l'isotherme de type 1 est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation des multicouches [47].

II.7.2.Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isotherme de type II et III sont constaté lorsque le volume de macroporeux d'un adsorbant est important, le phénomène se déroule tout d'abord par la formation d'une monocouche puis une multicouche due à de forte interaction intermoléculaires entre les molécules adsorbées que les interaction molécule – adsorbant .Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II [38].

II.7.3. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les adsorbants mésoporeux sont concernés par cette isotherme, on observe deux paliers due à la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Dans ce cas les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée [38].

II.7.4. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

L'isotherme de type V est caractérisée l'adsorbant microporeux avec formation de multicouches à des faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant [36].

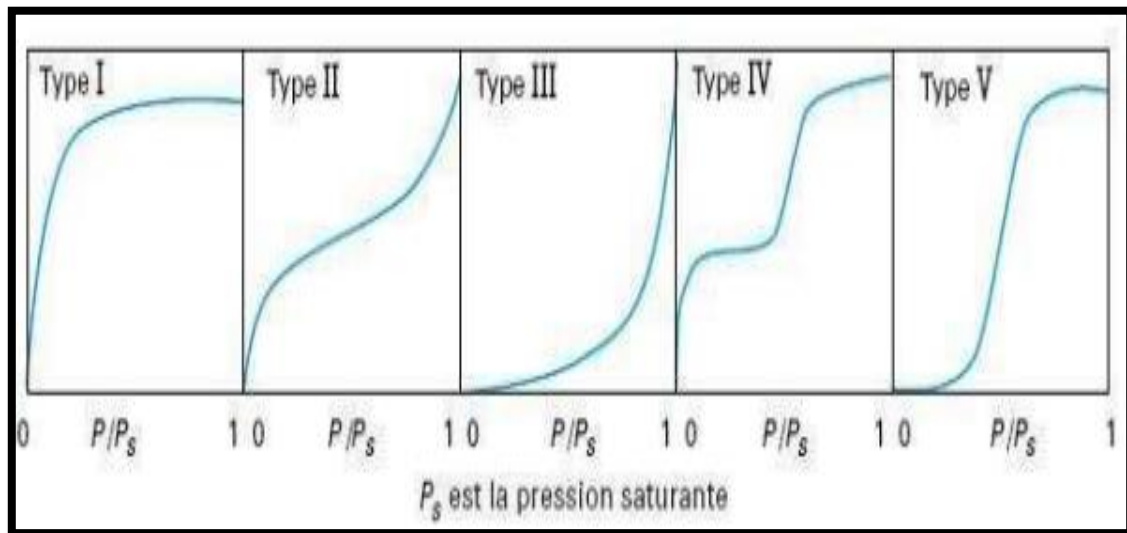


Fig.II.6 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption [38]

II.8. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques, permettant de représenter les isothermes, ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [47].

II.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, été proposé en 1978[40]. Initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [40] :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * \frac{1}{c_e} \quad (II.1)$$

C_e : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l)

$x = (c_0 - C_e)$: la quantité de l'adsorbant fixée (mg/l)

m : la masse d'adsorbant (g)

q_m : est la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

b : constant d'adsorption

II.8.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faible. Ce modèle qui est un modèle empirique considère des possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface, à été présenté en 1926 [45] et s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = k c_e^{\frac{1}{n}} \quad (II.2)$$

Il est linéaire par la relation suivant [43] :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (II.3)$$

II.9.cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit :

II.9.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

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

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad (\text{II.4})$$

Avec k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre en $[\text{min}^{-1}]$, q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t ($\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$) et à l'équilibre $[\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}]$, respectivement.

L'intégration de l'équation (II.4) donne :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.5})$$

I.9. 2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{II.6})$$

Avec k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre $[\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$, q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t $[\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}]$ et à l'équilibre $[\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}]$, respectivement [39,40].

L'intégration de l'équation (II.6) donne :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.7})$$

II.10. La kératine

Les kératines représentent une famille de protéines fibreuses produites dans certaines cellules épithéliales des vertébrés supérieurs (reptiles, oiseaux, et mammifères) [54]. Elles forment la plus grande partie des couches cornées de l'épiderme, et de ses appendices comme les cheveux, les poils, les ongles, les plumes, les écailles, les griffes. En fonction de leurs teneurs en soufre, les kératines sont regroupées en kératines dures, et en kératines molles [55]. Le rôle de la kératine est d'assurer une protection de l'animal (ou de l'homme) contre son environnement naturel [55].

II.10.1. Structure de la kératine

Les protéines sont des polymères dont le poids moléculaire se situe entre 10⁴ et 10⁵ Da. Une protéine est un polymère d'acide aminé. On compte 20 acides aminés naturels différents [56]. Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides α -aminés dont la structure de base est composée d'une fonction acide carboxylique (COOH), d'une fonction amine (NH₂), d'un atome d'hydrogène articulé autour d'un atome de carbone asymétrique (C α) dans sa conformation R et d'une chaîne latérale (R) qui différencie les acides aminés [57-58].

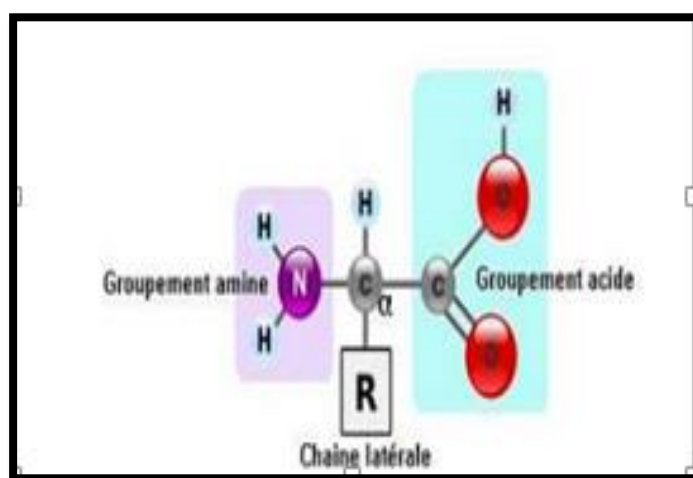


Fig. II.7 : Représentation générique des acides aminés [58].

La condensation entre deux acides aminés d'une fonction amine et d'une fonction acide carboxylique forme un groupe amide, qui constitue la liaison peptidique (6). La liaison peptidique --CO--NH-- est un hybride de résonnance dans lequel les électrons du doublet de l'azote et les électrons π de la liaison C=O occupent la même orbitale délocalisée entre les atomes d'azote et d'oxygène. La liaison C--N a donc le caractère d'une double liaison partielle [57,58].

La liaison peptidique est :

- Très stable
- Plane (les 6 atomes $C\alpha$, C, O, N, H et $C\alpha$ sont coplanaires)
- Rigide : la rotation autour de la liaison C – N est impossible.

La liaison peptidique s'établit par élimination d'une molécule d'eau entre le groupement carboxyle d'un acide aminé et le groupement aminé de l'acide aminé voisin [54, 55].

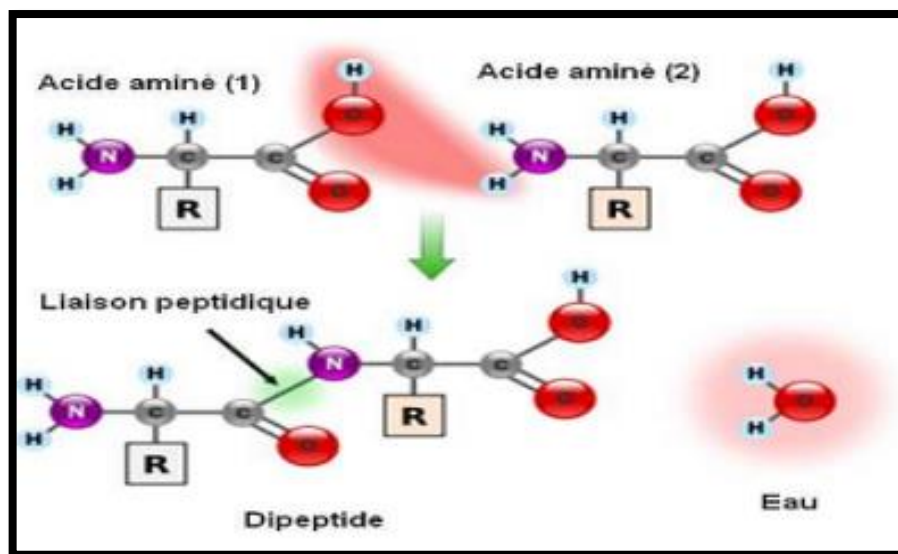


Fig. II.8 : Formation de la liaison peptidique [56]

II.10.2.sources en de kératine

II.10.2.1.La laine

La laine fait partie de la famille des fibres protéiques, elle est de 20 à 80 μm de diamètre et une longueur pouvant aller jusqu'à 20 cm. En effet, elle est composée d'environ 97% de kératine, les 3% restants étant des lipides (2%) et des sels minéraux (1%) [57]. Elle est donc considérée comme une protéine fibreuse à part entière.

II.10.2.2.Les cheveux

Les cheveux sont implantés obliquement dans le cuir chevelu. Une chevelure compte environ 300 à 500 cheveux par cm^2 . Le diamètre des cheveux varie entre 0,05mm à 0,12 mm selon l'âge et l'ethnie. La tige du cheveu est entièrement kératinisée (65-95 % des protéines du cheveu) [57,58]. Les cheveux se composent de : 50.65% carbone, 20.85% oxygène, 17.14% nitrogène, 6.36% hydrogène, et 5.0 % sulfure, et dont la structure est celle d'une hélice α

II.10.2.3. Les plumes

Les plumes sont composées principalement de 91% de kératine. Contrairement aux kératines du l'épiderme et des cheveux qui naturellement forment des α -kératines, les kératines de plumes, sont formées de la structure β -kératine [66]. Les kératines de plumes sont polypeptides d'approximativement 100 acides aminés, avec un poids moléculaire 10.4 kDa.

II.10.2.4. Les cornes

Les cornes impaires pleines et permanentes au nombre de 1 ou de 2, chez les animaux (mouton, les vaches rhinocéros, Elles se forment à partir de l'épiderme composées de kératine. Sur l'os nasal frontal. La kératine va former la corne. (40 cm, 3kg). La corne est une formation de la peau, ce tissu est produits par le vivant, il est composée de différentes kératine : protéine riche en soufre, formant des fibres.

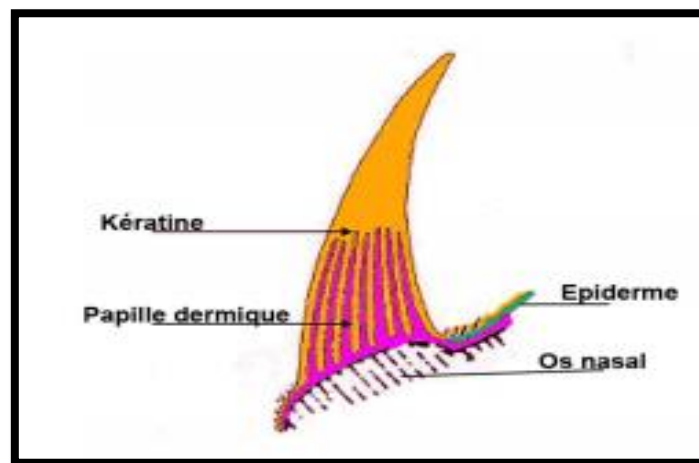


Fig.II.9 : la kératine de la corne [61]

II.10.3. Stabilité de la kératine

Les interactions qui stabilisent les différentes structures des protéines sont principalement des interactions faibles, non covalentes : interactions électrostatiques et de van der Waals ou effets hydrophobes. Des liaisons covalentes sont également mises en jeu par l'intermédiaire des ponts disulfure [61.62.63]

II.10.3.1. Interactions de van der Waals (attractions hydrophobes)

Elles sont formées entre groupements non polaires. Les groupements non polaires sont confinés à l'intérieur pour interagir préférentiellement entre eux plutôt qu'avec les molécules d'eau. Les interactions entre les nuages électroniques de deux atomes adjacents conduisent à la présence d'une force attractive pour des distances de 3-4 Å [62]. L'énergie de liaison est d'environ 1 kcal mol⁻¹. Cependant, de par leur grand nombre, ces interactions jouent un rôle important dans la stabilisation de la structure des protéines et favorisent le compactage [62, 63].

II.10.3.2. Pont disulfure

Les liaisons disulfures entre deux cystéines forment un lien covalent entre deux parties d'une chaîne qui sont espacées dans la structure primaire [59-60]. L'énergie de liaison correspondant étant d'environ 60 kcal.mol⁻¹, un pont disulfure impose une forte contrainte topologique à la chaîne polypeptidique [65].

II.10.3.3. Les liaisons hydrogènes

Les liaisons hydrogène sont le résultat des interactions électrostatiques (70%) et de van der Waals (30%) entre un atome électronégatif (généralement un atome d'oxygène ou d'azote) et un atome d'hydrogène, porté par un atome électronégatif. Les deux atomes électronégatifs sont distants d'environ 3 Å. L'énergie des liaisons hydrogène de l'ordre de 3 kcal.mol⁻¹. Les acides aminés polaires peuvent ainsi former des liaisons hydrogène entre eux ou avec des molécules d'eau. Ils se dissolvent donc facilement dans l'eau : ils sont hydrophiles [63]. On trouve ces liaisons notamment dans les hélices et les feuillets, stabilisant ces structures secondaires [63,64-65].

III.10.3.4. Les ponts salins

Se forment entre deux acides aminés ionisés [65]. L'attraction coulombienne entre les ions positifs et les ions négatifs stabilisent leur rapprochement.

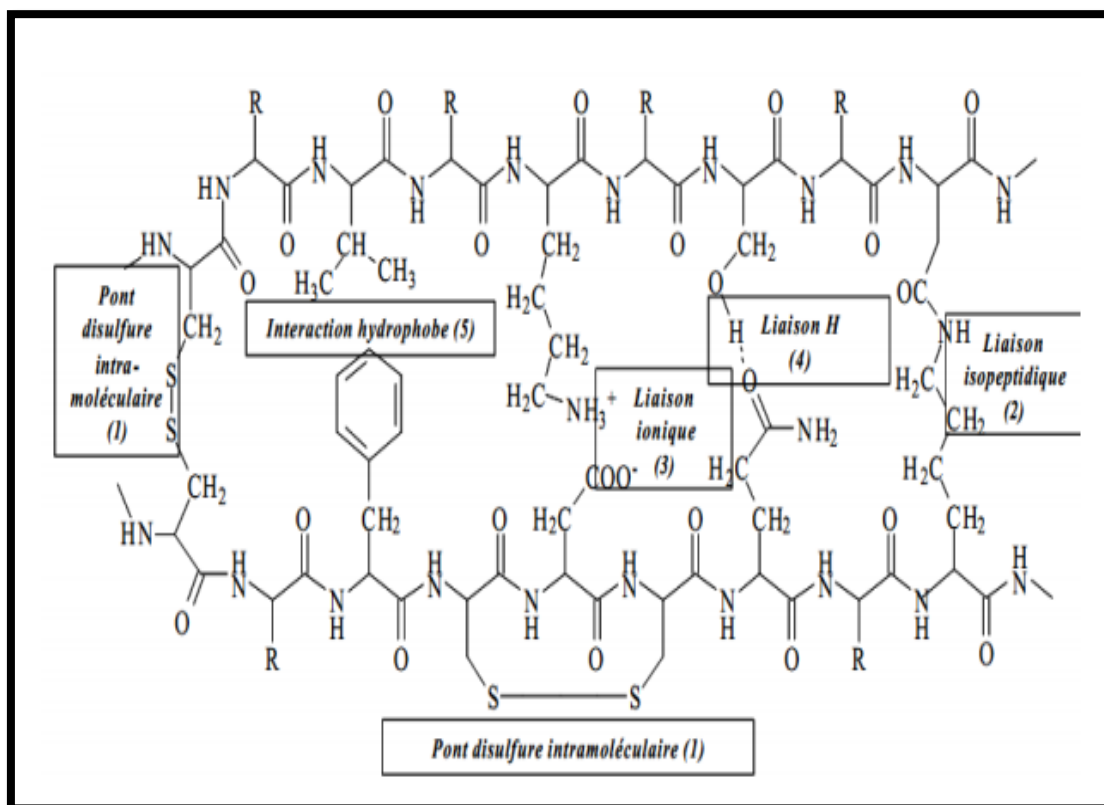


Fig.II.10 : différent interaction dans chaîne karénique

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination de quelques métaux lourds par adsorption sur des matériaux naturels Algériens : une poudre de kératine obtenue à partir des cornes de moutons, les cations métalliques étudiés sont : le plomb et le cadmium.

Dans ce chapitre les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sont illustrés. Nous présenterons les techniques de caractérisation de l'adsorbant lors de l'adsorption des cations métalliques, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption en étudiant les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique de l'adsorption pour mieux appréhender les interactions adsorbat-adsorbant.

I. Procédé expérimental

I.1. Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant est préparé à partir des cornes de moutons, qui ont été recueillies à partir des boucheries de la région de Bumerdès.

La préparation de poudre comporte 4 étapes : lavage, séchage, broyage et tamisage.

➤ Le lavage

Les cornes de moutons ont été lavées plusieurs fois avec l'eau de robinet et un détergent avant d'être rincés avec l'eau distillée.

➤ Le séchage

Les cornes doivent être séchées en premier lieu à l'air libre. Un deuxième nettoyage est effectué à l'eau distillée ensuite, ils sont séchés à l'étuve à 80°C durant 2 jours.

➤ Le broyage

Les cornes séchées sont coupées en petite morceaux puis broyées à l'aide d'un broyeur, la durée du broyage dépend de la masse à broyer. Un dégagement de chaleur est noté à cause de la dureté des cornes.

➤ Le tamisage

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une tamiseuse contenant plusieurs tamis de granulométries différentes allant de 63 μm à 1000 μm .

L'adsorbant obtenu se présente sous différentes granulométries, après tamisage, ils sont conservés dans des flacons fermés pour l'étude de l'influence de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des polluants.

La figure I.1 représente les principales étapes suivies pour la préparation de la poudre kératinique.

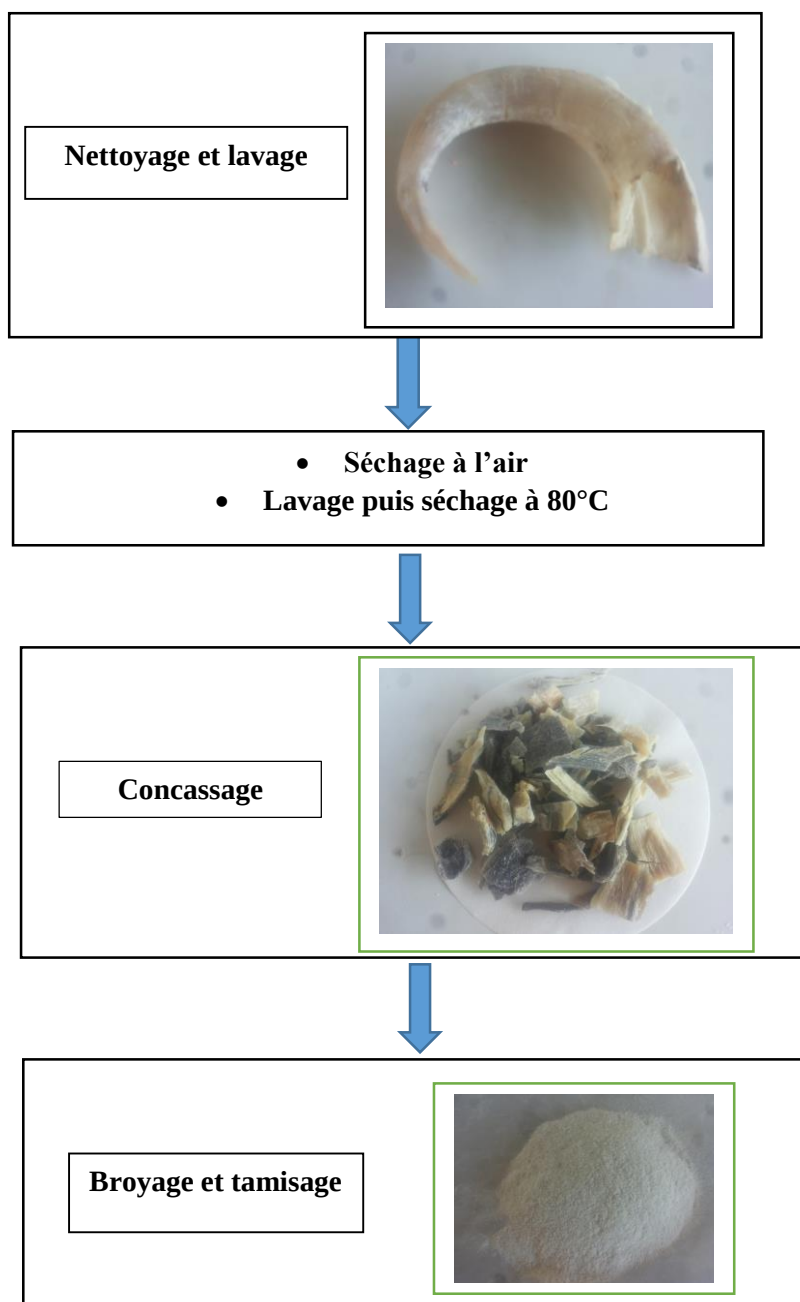


Fig.III.1 : protocole de la préparation de la poudre de kératine.

I.2. détermination des paramètres de l'adsorbant

I.2.1. le taux d'humidité

Le taux d'humidité renseigne sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ce paramètre a été déterminé par pesée d'une quantité connue de matériau, avant et après le séchage à l'étuve. Le taux d'humidité est donné par la relation suivante

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (\text{III.1})$$

m_0 : masse d'adsorbant avant séchage.

m_1 : masse d'adsorbant après séchage

Protocole expérimental : une quantité de $m_0 = 1\text{g}$ d'adsorbant est pesée ensuite placée dans l'étuve à 80°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante soit m_1 .

I.2.2. Le pH

Pour déterminer le pH de la poudre kératinique, dans une fiole on met 1g de l'adsorbant, à laquelle on ajoute de l'eau distillée ensuite on le met sous agitation pendant 24 heures, le PH de la suspension est déterminé à l'aide d'un PH mètre.

I.2.3. La masse volumique apparent et La masse volumique réelle

Une quantité de poudre kératinique est pesée ensuite placée soigneusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée. On note le volume de la poudre avant tassement (volume apparent) V_1 et après tassement (volume réel) V_2 . La connaissance de la masse et du volume permet de déduire la masse volumique. Ces mesures nous permettront de calculer les masses volumiques apparente $\rho(\text{apparente})$ et réelle $\rho(\text{réelle})$.

$$f = \frac{m}{v} \dots \dots \dots (\text{III.2})$$

I.2.4. le volume poreux totale (VPT)

Le volume poreux totale est déduit de masses volumiques apparente $\rho(\text{apparente})$ et réelle $\rho(\text{réelle})$. Le VPT est donné par la relation suivant :

$$VPT = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{rée}} \quad (\text{III.3})$$

I.2.5. la porosité de l'adsorbant

Remplir une éprouvette graduée par la poudre de kératine jusqu'à 2ml puis peser soit la masse m_1 en suite remplir l'éprouvette par le méthanol jusqu'à 3ml et peser de nouveau soit la masse m_2 . L'indice de porosité est déterminé par la relation suivante :

$$\xi = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho} - v_2}{v_1} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

ρ est la densité de méthanol égale 0.791g/ml

V_1 est le volume de vide de l'adsorbant égale à 1ml (3-2=1ml).

V_2 : le volume de l'adsorbant

II. Caractérisation spectrale de l'adsorbant

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés. Pour cela, la poudre kératinique a été caractérisée par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la

L'infrarouge, la fluorescence X, la diffraction des rayons X et MEB.

II.1. Caractérisation par La spectroscopie Infra rouge (IR)

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 permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

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 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.



Fig.III.2 : spectroscopie infra rouge.

II.2.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X par les 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[2]

principe

Elle consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X dont on regarde l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions, ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [1].

II.3.Analyse par fluorescence X (FRX)

Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Elle permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure de l'hydrogène H, du lithium Li et du beryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicate [1].

Principe

L'échantillon naturel broyé et pressé est utilisé pour l'analyse des éléments majeurs et traces. La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser.

II.4.Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface solide.

Principe

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. 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 [2].



Fig.III.3 : microscope électronique à balayage

III. Etude paramétrique

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption des métaux sur un adsorbant préparé à partir des cornes de moutons. Les paramètres sont les suivants :

- La masse de l'adsorbant
- le temps de contact

- La concentration initiale du métal.
- La granulométrie de l'adsorbant.
- Le pH du milieu.

Cette étude d'adsorption du plomb et du cadmium a été réalisée en mode continu, mode en batch, qui est réalisée dans des béchers de 100 mL dans lesquels est introduit un volume de 20 mL d'une solution de métal «plomb ou cadmium » de concentration connue, préparée à partir d'une solution mère 1g/l et une masse connue d'adsorbant. Le mélange est soumis à une agitation magnétique jusqu'à un temps d'équilibre. Après décantation et filtration des solutions, le filtrat est centrifugé à une vitesse de 10 000 trs.mn-1 pendant 10 mn à l'aide d'une centrifugeuse de marque « Heraeus Labofuga 400e ». La concentration du filtrat est déterminée après chaque test.

La quantité du métal adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (te) sont calculés respectivement par les équations :

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (\text{III.5})$$

Le rendement d'élimination du polluant à un instant (t) est calculé par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{III.6})$$

qt : quantité adsorbée de l'adsorbat à l'instant t(mg/g)

C₀ : la concentration initiale de l'adsorbat(mg/l)

C_t : la concentration finale de l'adsorbat à l'instant t.(mg/l)

m : la masse de l'adsorbant (g)

V : le volume du solution (ml)

R% : le rendement de l'adsorption

III.1.Préparation des échantillons

Les solutions mère de concentration de 1g/l en ions métalliques Pb²⁺ et Cd²⁺ ont été préparées par dissolution 1,6g et 13.72g de di-nitrate de plomb (pb(NO₃)₂) et di-nitrate cadmium (Cd(NO₃)₂) respectivement dans un 1l de l'eau distillée. des solutions dilués de concentrations différentes ont été préparé à partir de ces solutions standards.

III.2. Etude cinétique de l'adsorption de plomb et de cadmium

III.2.1. l'influence de temps de contact

Le temps de contact est un facteur qui influe sur le rendement de rétention du polluant par l'adsorbant. Cette étude permet de déterminer le temps d'équilibre qui correspond à la saturation des sites de fixation.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III.1, et le temps varie de 0 à 300 mn.

Tableau III.1 : Les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de temps sur l'adsorption

Paramétrés	Plomb	cadmium
La température (°c)	20°c	20°c
La concentration initiale en (mg/l)	20	20
pH	4	6.31
La dose de l'adsorbant(g)	0.05	0.05
granulométrie (µm)	250	250
Le temps	variable	variable

Le tracé des courbes quantités adsorbées q_e en fonction de temps, nous permettent de déterminer les temps d'équilibres de plomb et cadmium qui seront fixées pour la suite de notre étude paramétrique.

III.2.2. l'influence La granulométrie de l'adsorbant

La granulométrie possède un effet important sur la capacité d'adsorption, les différentes granulométries obtenues après tamisage varient entre 63µm à 700 µm. L'effet de la granulométrie sur le rendement d'élimination des polluants est étudié dans les conditions expérimentales regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la granulométrie de l'adsorbant sur l'adsorption

Paramètres	Plomb	cadmium
La température (°c)	20°c	20°c
La concentration initiale (mg/l)	20	20
pH	4	6.31
La dose de l'adsorbant(g)	0.05	0.05
Le temps (min)	60	60
La granulométrie	variable	variable

Le tracé des courbes quantités adsorbées q en fonction de la granulométrie, nous permettent de déterminer les granulométries optimales des polluants (plomb et cadmium) qui seront fixées pour la suite de notre étude paramétrique.

III.2.3. l'influence pH

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des polluants, des essais d'adsorption effectués selon les conditions du tableau I.3, mais a des pH variant de 1 à 6 et de 1 à 8 pour le plomb et cadmium respectivement. Notons que le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH concentré.

Tableau III.3 : les conditions expérimentales pour l'étude l'effet de pH sur l'adsorption

Paramètres	plomb	cadmium
La température (°c)	20°c	20°c
La concentration initiale (mg/l)	20	20
Le temps (min)	60	60
La dose de l'adsorbant(g)	0.05	0.05
La granulométrie (μm)	500	500
pH	variable	variable

III.2.4. l'influence de La concentration initiale de l'adsorbat

La concentration initiale en polluant est un facteur qui influe sur le rendement de rétention du polluant par l'adsorbant. Cette étude permet de tirer des conclusions relatives à l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de l'augmentation de la concentration du polluant. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III.4, et la concentration du polluant de 20 à 100 mg/l.

Tableaux III.4 : les conditions expérimentales de l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Paramètres	plomb	cadmium
La température (°c)	20	20
pH	4	6.31
Le temps (min)	60	60
La dose de l'adsorbant (g)	0.05	0.05
granulométrie (µm)	500	500
La concentration initiale (mg/l)	variable	variable

III.2.5. l'influence de La dose de l'adsorbant

L'influence de la dose de l'adsorbant consiste à faire varier la masse de l'adsorbant de 0.05g à 1g, et les autres conditions expérimentales correspondent à celles déterminées dans les études précédentes. Ce test d'adsorption permet de déterminer la dose de l'adsorbant qui donne le maximum d'adsorption du polluant étudié. Les conditions de travail pour cette étude sont consignées dans le tableau III.5

Tableau III.5 : conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.

Paramètres	plomb	Cadmium
La température (°c)	20°C	20°C
pH	4	6.31
Le temps (min)	60	60
La concentration initiale (mg/l)	20	20
La granulométrie (µm)	500	500
La dose de l'adsorbant	variable	variable

III.3. méthode d'analyse par La spectrométrie absorption atomique

L'analyse par la SAA permet de déterminer la concentration des métaux lourds résiduels présents dans la solution après le processus de l'adsorption, cette concentration permet de calculer la quantité adsorbée et le rendement

Principe

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 [2].



Fig.III.4 : La spectrométrie absorption atomique(SAA).

Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du plomb et cadmium, comme contaminant métallique, sur une poudre de kératine, à l'état brute.

I. Caractérisation de l'adsorbant

I.1. Résultats de caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Les caractéristiques physicochimiques de la poudre de kératine, obtenue à partir des cornes de moutons, sont consignées dans le tableau IV.1.

Tableau IV .1 : caractérisations physicochimiques de l'adsorbant

Paramètres	L'humidité H%	pH à 20°C	La porosité ξ	ρ_{app} (g/ml)	$\rho_{ré}$ (g/ml)	Le VPT
Valeur	4.4	5.39	0.331	0.285	0.4	1.008

D'après les résultats obtenu on constate que :

- L'humidité se situe dans la norme (<5%)
- La poudre de kératine est légèrement acide.

I.2. Résultats de caractérisations spectrales de l'adsorbant

I.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse réalisée sur notre poudre brute par diffraction des rayons X permet d'obtenir le spectre suivant présenté sur la figure IV.1.

La Figure (IV.1) représente le spectre de diffraction X de la poudre de kératine. Ce spectre montre une absence totale des pics ce qu'il s'agit d'un matériau notamment amorphe, qui caractérise par une structure irrégulière ou aléatoire des atomes dans l'échantillon.

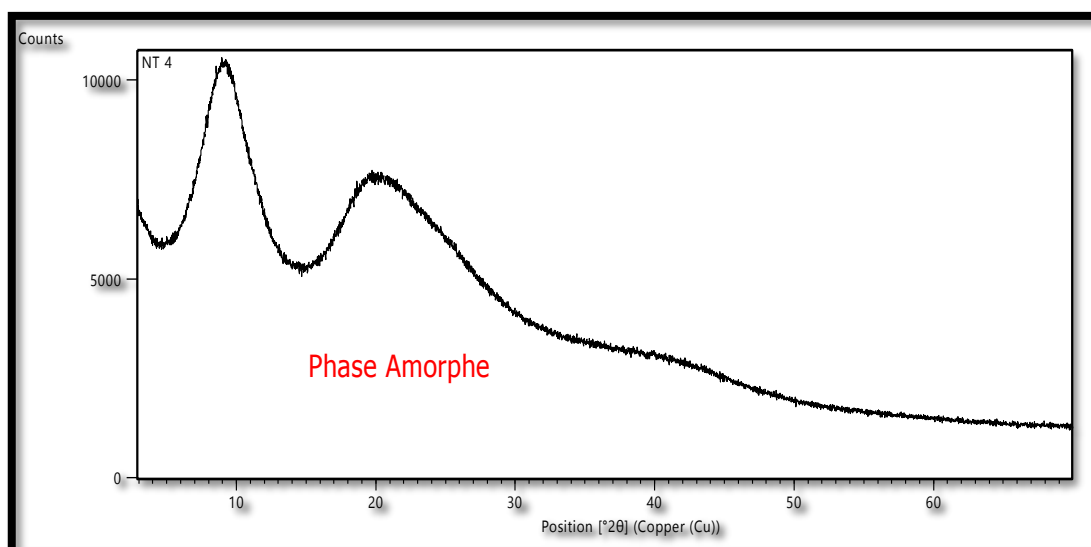


Fig.IV.1 : Diffractogramme de la poudre brute de kératine.

I.2.2. Analyse par fluorescence X (FRX)

Les résultats de l'analyse chimique et le pourcentage massique (%) de la matière organique sont portés sur le tableau IV.2 :

Tableau1V.2 :Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique(%).

Elément chimique	Pourcentage massique (%)
Na ₂ O	0.19
MgO	0.06
Al ₂ O ₃	0.01
SiO ₂	0.03
P ₂ O ₅	0.15
SO ₃	6.28
K ₂ O	0.07
CaO	0.10
TiO ₂	<0.01
Mn ₂ O ₂	<0.01
Fe ₂ O ₃	0.14
Cl	<0.01
ZnO	0.01
CuO	<0.01
NiO	<0.01
Perde au feu PAF	99.30
Totale	100.05

D'après le tableau IV.2 on observe que l'adsorbant est constitué par des oxydes de différent pourcentage massique, dans le quelle le trioxyde de soufre est le constituant majeur de la poudre de kératine de pourcentage massique 6.28% et les autre oxyde comme Na_2O , MgO , P_2O_5 , et Fe_2O_3 constituant les emement mineurs a cause de leurs faible pourcentage massique. On conclue que :

- la poudre de kératine est constituée essentiellement de Soufre (S).
- Le pourcentage en matière organique est **99.30 %**.
- le taux de cendre est **0.7%** qui est dans les normes (<10%)

1.2.3.caractérisation par l'infrarouge :

Le spectre de l'infrarouge de notre poudre de kératine est représenté sur la figureIV.2

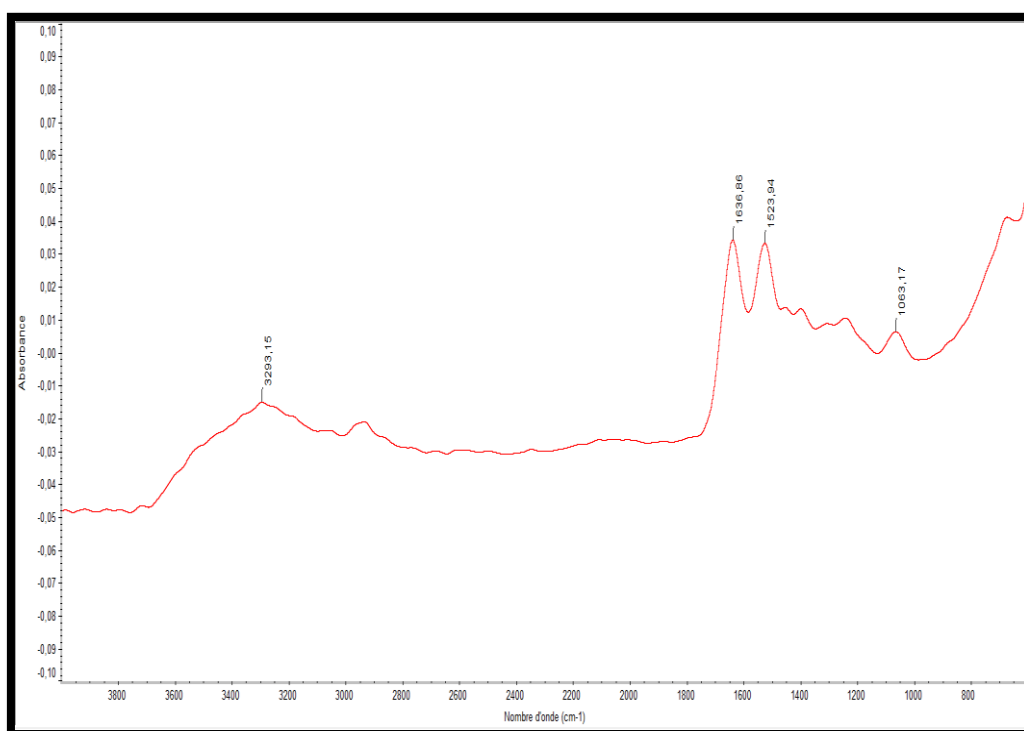


Fig.IV.2 : spectre d'infra rouge de la poudre de kératine

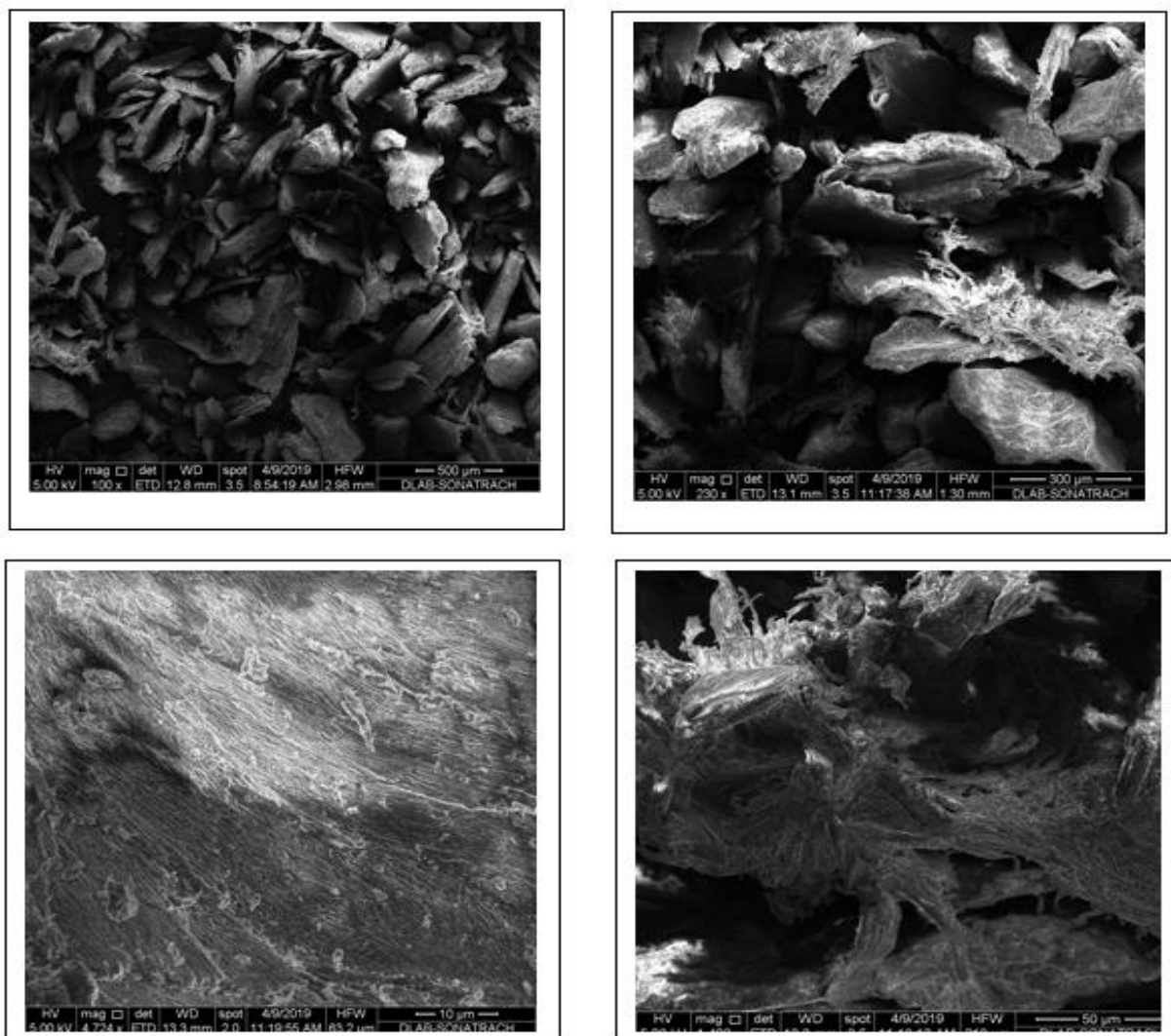
La figure IV.2 montre différentes bandes caractéristiques fines, ces dernières sont attribuées à l'existence des fonctions organiques. Le tableau IV.3 regroupe les fonctions probables de l'adsorbant.

Tableau IV.3 : indexation des bandes d'adsorption de la poudre de kératine

La bande (cm ⁻¹)	3293.16	1633.66	1523.94	1063.17
Fonction probable	Existence de groupement -OH	Présence de la liaison C=O	Présence de la liaison N-H	Présence de la liaison S-O

I.2.3.caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microstructure de la poudre de kératine avant adsorption a été caractérisée au microscope électronique à balayage « MEB » à différents grossissements permettant de visualiser la disposition des pores, la continuité des cavités au sein des pores. Les micrographies obtenues sont données par les figures IV.3

**Fig.IV.3** : planche photographique de la poudre au MEB

II. Etude paramétriques sur l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+}

II.1. Etude de l'influence de temps de contact

Les résultats de l'effet de temps pour l'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la poudre de kératine, sont portés dans le tableau IV.4 et IV.5 respectivement :

Tableau IV.4 : effet de temps de contact sur l'adsorption des ions Pb^{2+}

Temps (mn)	0	5	15	30	60	120	180	240
Ct (mg/l)	20	0.19	0.17	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
q(mg/g)	0	7.92	7.93	7.95	7.96	7.96	7.96	7.96
R%	0	99.05	99.16	99.4	99.45	99.45	99.45	99.45

Tableau IV.5 : effet de temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+}

Temps (mn)	0	15	30	60	120	180	240
Ct (mg/l)	20	3.5	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
q(mg/g)	0	5.07	7.41	7.41	7.41	7.41	7.41
R%	0	63.35	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7

D'après les figures (IV.4 et IV.5) On constate que la cinétique d'adsorption des deux métaux, par la poudre de kératine, était initialement très rapide, ce qui peut être s'expliquer par la disponibilité des sites actifs sur la surface d'adsorbant, ensuite elle devient plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre. L'équilibre était atteint après 50mn. Donc le temps de contact 60mn est considéré comme un temps idéal pour la rétention du Pb^{2+} et Cd^{2+} , et la quantité maximale observée était 7.96mg/g avec un rendement de 99.45% pour le Pb^{2+} et 7.41mg/g avec un rendement de 92.7% pour le Cd^{2+} .

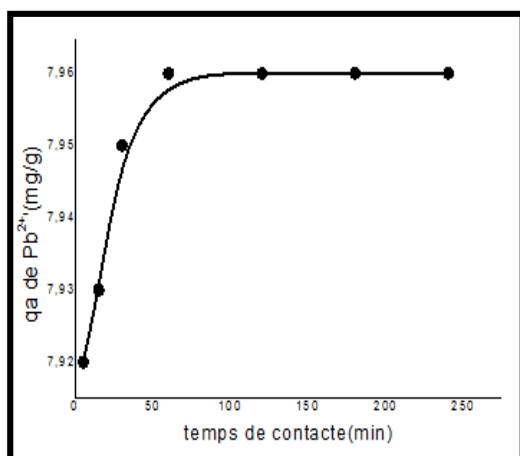


Fig. IV. 4: adsorption de Pb^{2+} en fonction de temps de contact

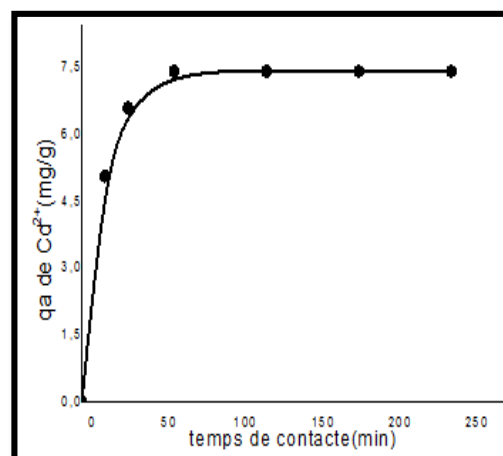


Fig. IV. 5: adsorption du Cd^{2+} en fonction de temps de contact

II.2.2.Effet de granulométrie

Le tableau IV.6 représente l'effet de la granulométrie de la poudre de kératine sur quantité adsorbée

Tableau IV.6 : Effet de granulométrie sur la quantité adsorbée

Paramètre	Cas de Pb					Cas de Cd^{2+}				
Taille (μm)	90	125	250	350	500	90	125	250	350	500
Ce (mg/l)	0,49	0,07	0,09	0,03	0,005	8,39	9,45	9,90	5,45	5,28
q (mg/g)	7,80	7,97	7,99	7,99	8	4,64	4,20	4,04	5,82	5,90
R%	97,53	99,63	99,55	99,85	99,98	58,1	52,51	50,52	72,73	73,77

Nous constatons que la quantité adsorbée q (mg/g) ne varie pas dans le même sens que la granulométrie de l'adsorbant, ceci est attribué probablement aux répulsions électrostatiques qui s'exercent entre les charges de même nature dans l'adsorbant.

La quantité maximale d'absorption vaut 8 mg/g et 5,9 mg/g pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement et pour une granulométrie de 500 μm . Ce résultat nous conduit à choisir l'adsorbant ayant cette granulométrie pour les autres études.

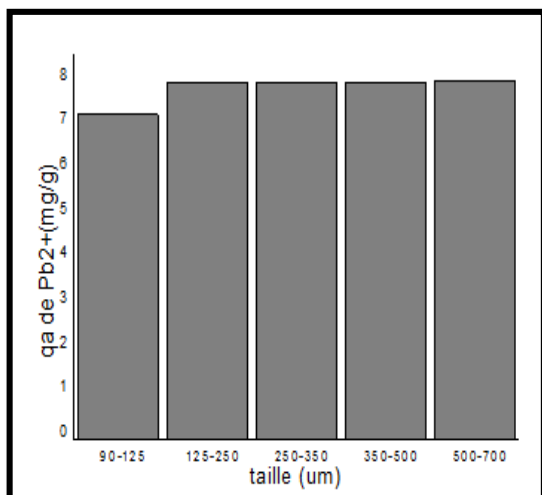


Fig. IV.6 : effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+}

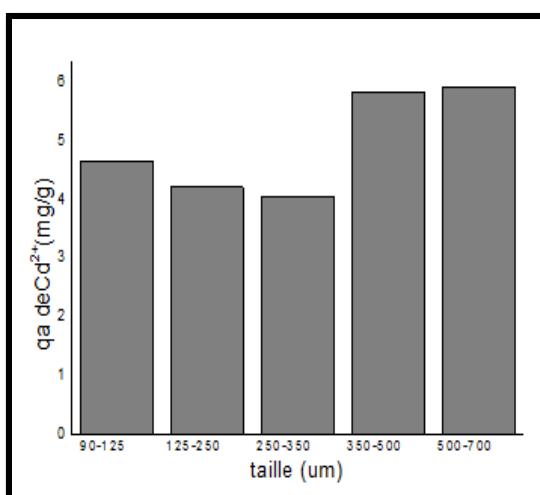


Fig. IV.7 : effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+}

II.2.3 Effet de pH

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.7, ces résultats permettent de tracer les courbes présentées dans les figures IV.8 et IV.9

Tableau IV. 7 : L'effet de pH sur la capacité d'adsorption

Paramètres	Cas de Pb					Cas de Cd					
PH	2	3	4	5	6	3.4	4.19	5.17	6.3	7.38	8.12
Ct (mg/l)	6.34	0.02	0.05	0.10	0.16	6.21	3.73	2.58	1.98	1.46	1.28
q (mg/g)	5.46	7.99	7.98	7.96	7.94	6.21	3.73	6.97	7.20	7.41	7.49
R%	97.53	99.63	99.77	99.85	99.98	68.93	81.32	92.68	87.10	90.08	93.61

D'après les figures (IV. 8 et IV.9), on remarque que l'adsorption du plomb et de cadmium est fortement dépendante du pH, où la capacité d'élimination à l'équilibre augmente avec l'augmentation du pH, le maximum d'adsorption (8mg/g et 7.5mg/g) est atteint dès **pH = 4** et **PH=8** pour Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction des cations du plomb et de cadmium avec les sites de l'adsorbant sous l'effet des forces répulsives.

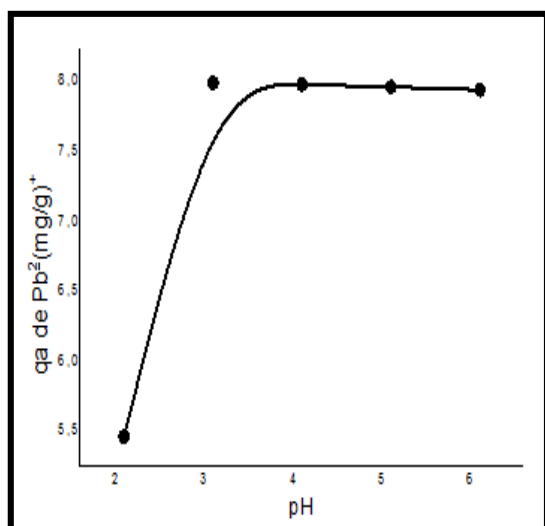


Fig. IV.8 : l'effet de PH sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+}

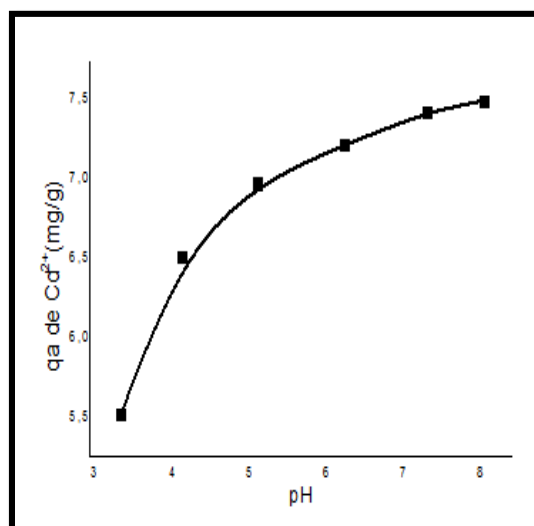


Fig. IV.9 : l'effet de PH sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+}

II.2.4.Effet de la dose d'adsorbant

Les résultants de l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sont illustré sur le tableau IV.8

Tableau IV.8 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption

Paramètre	Cas de Pb			Cas de Cd		
La dose d'adsorbant (g)	0.05	0.5	1	0.05	0.5	1
Ct (mg/l)	0.08	0.09	0.10	3.63	0.36	0.34
q(mg/g)	7.96	0.80	0.40	6.53	0.79	0.39
R%	99.53	99.58	99.48	81.86	98.22	98.31

D'après les figures IV.10 et IV.11 on remarque une diminution de la capacité d'adsorption, quand la dose augmente, ceci est attribuée à une compétition de sites négatifs défavorisant la fixation des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}

En effet, il se produit des forces électrostatiques répulsives entre les sites de l'adsorbant de mêmes charges freinant ainsi le processus d'adsorption du plomb et du cadmium dans les sites de l'adsorbant.

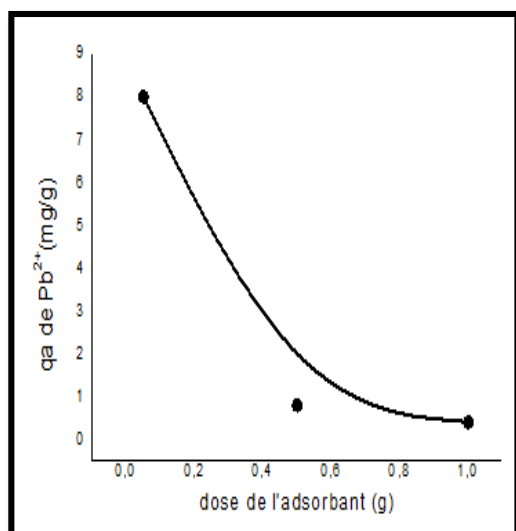


Fig. IV.10 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Pb^{2+}

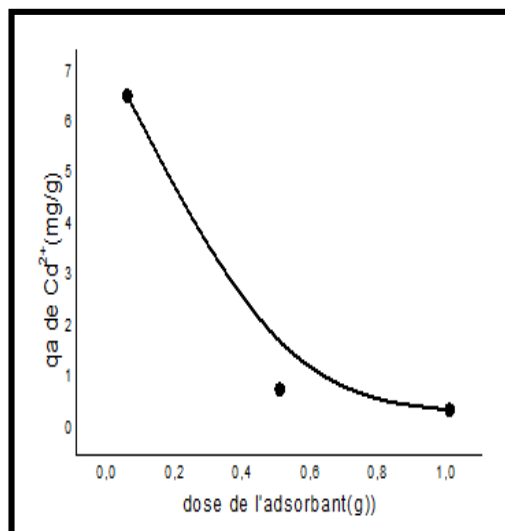


Fig. IV.11 : Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cd^{2+}

II.2.5 Effet de la concentration initiale des ions métallique

Les résultats de l'effet de concentration initiale sur l'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sont illustrés dans le tableau IV. 9

Tableau IV.9 : Effet de concentration initiale des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la capacité d'adsorption

Paramètre	Cas de Pb^{2+}					Cas de Cd^{2+}				
Concentration	20	40	60	80	100	20	40	60	80	100
Ct (mg/l)	0.09	4.99	10.42	17.02	31.93	3.37	19.91	24.49	25.19	26.02
q (mg/g)	7.97	14	19.83	25.19	27.23	6.65	8.04	14.02	21.92	29.59
R%	99.56	87.54	82.63	78.73	68.07	83.13	50.22	59.18	68.51	73.98

D'après ces résultats on trace les courbes de variation de quantité adsorbée et le rendement en fonction de concentration initiale des ions métalliques, qui sont représentées dans les figures IV.12 et IV.13.

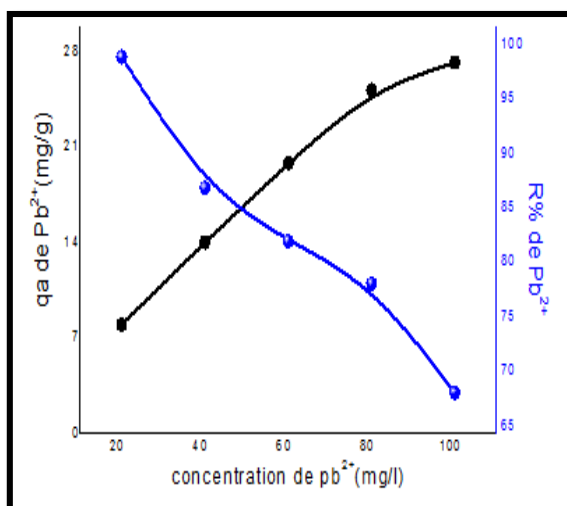


Fig. IV.12 : effet de la concentration initiale des ions Pb^{2+} sur l'adsorption

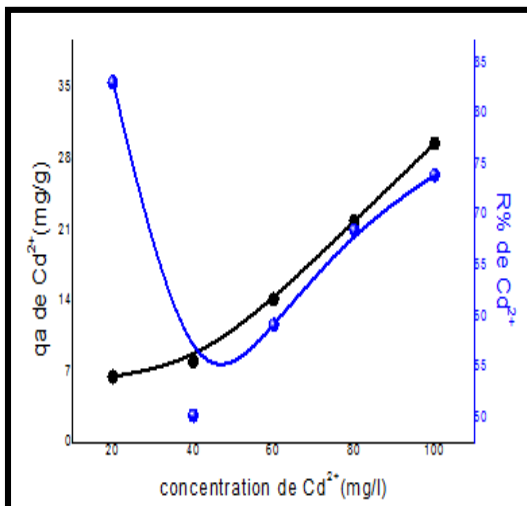


Fig. IV.13 : effet de la concentration initiale des ions Cd^{2+} sur l'adsorption

Les figures montrent que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} à adsorber. Par contre, le rendement est inversement proportionnel à la concentration initiale des ions à adsorber, on remarque que le rendement est maximal ($R=99,56\%$ et $R=83,13\%$ pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement) pour une faible concentration (20 mg/l).

Les valeurs optimales des différents paramètres étudiés sont regroupées dans le tableau (IV.10).

Tableau IV.10 : valeurs optimales des différents paramètres

Paramètres	Pb	Cd
Temps de contact (mn)	60	60
Granulométries (μm)	500	500
pH	4	8
Concentration (mg/l)	20	20
Masse d'adsorbant(g)	0.05	0.05

III. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles utilisés sont :

- Pseudo-premier ordre.
- Pseudo-deuxième ordre.

III.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

➤ Cas de l'adsorption de plomb

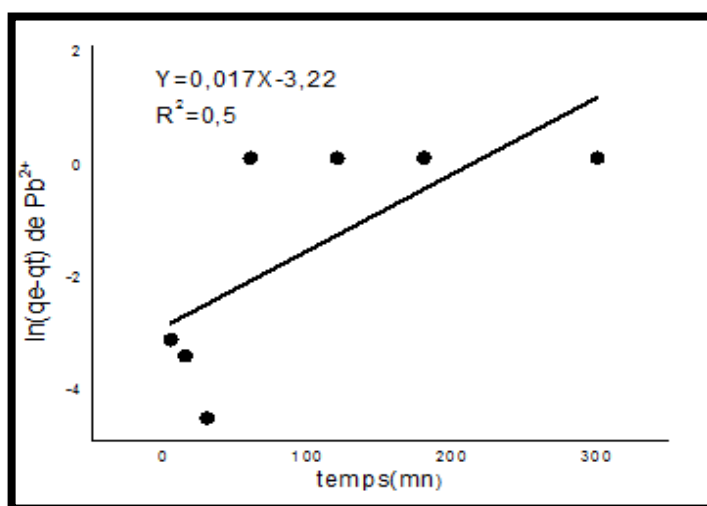


Fig. IV.14 : Application de modèle de pseudo-premier ordre pour le Pb.

➤ Cas de l'adsorption de cadmium

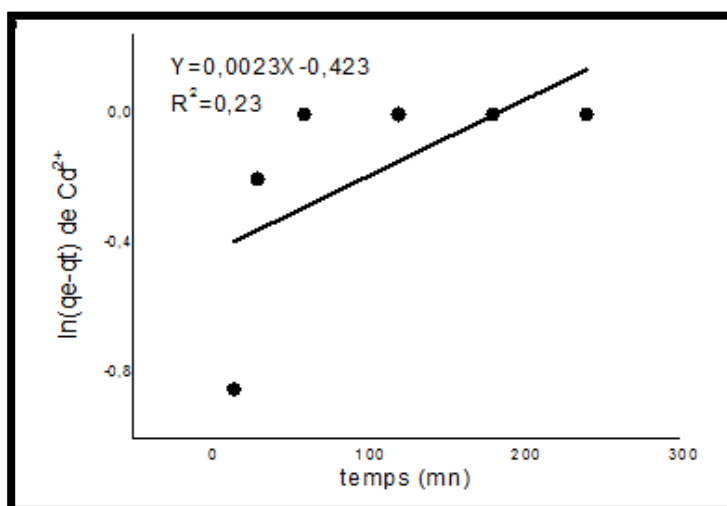


Fig.IV.15 : Application de modèle de pseudo-premier ordre pour le Cd.

III.2 modèle de la cinétique de deuxième ordre

➤ Cas de l'adsorption de plomb

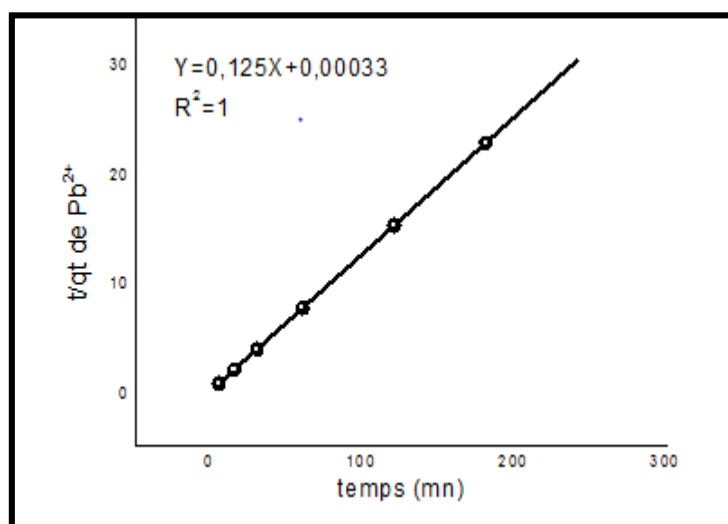


Fig. IV.16 : application de modèle de pseudo-deuxième ordre pour le Pb.

➤ Cas de l'adsorption de cadmium

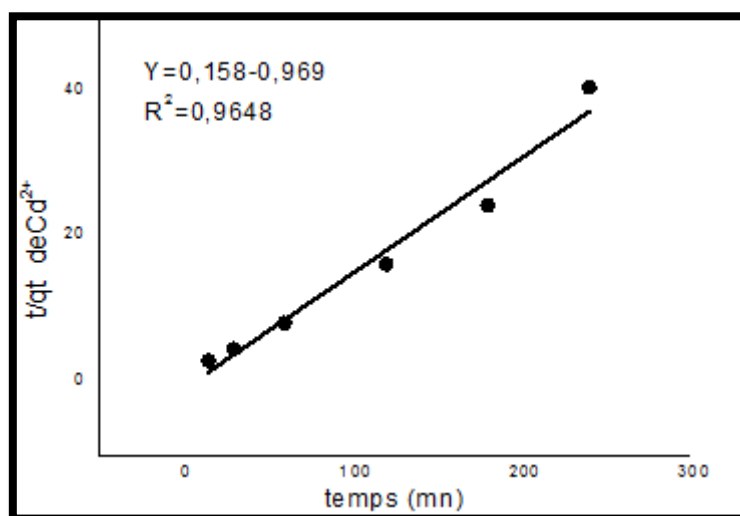


Fig. IV.17 : Application de modèle pseudo-deuxième ordre pour le Cd

Tableau IV.11 : résumé l'ensemble des paramètres des deux modèles 1er et 2em ordre

	Modèle de premier-ordre		Modèle de deuxième-ordre		
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	q_e	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Cas de Pb	0.017	0.5	8	0.016	1
Cas de Cd	0.0023	0.23	6.33	0.0213	0.965

En examinant ces valeurs, on constate que la cinétique d'adsorption relative aux deux polluants est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation 1 et de 0.965 pour le plomb et le cadmium respectivement dans le quelle la quantité adsorbé à l'équilibre calcule par le modèle deuxième ordre est très proche à la valeur expérimentale.

IV. Modélisation des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+}

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué les équations des deux modèles mathématiques les plus utilisés, Freundlich et Langmuir.

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré.

IV.1. modélisation des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+}

Le tracé de la variation de $(1/q)$ en fonction de $(1/C_e)$ modèle de Langmuir (Figure IV.18) est une droite avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,858$ pour l'adsorption des ions Pb^{2+} . De la sorte que le coefficient de corrélation d'isotherme d'adsorption a été trouvé favorables et les données expérimentales coïncident avec le modèle Freundlich

Les paramètres du modèle de Langmuir (q et b) représentées dans le tableau IV.12 montrent que la capacité maximale d'adsorption (q_m) est égale à $20.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ avec une énergie d'adsorption (b) est égale à $6.9 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$

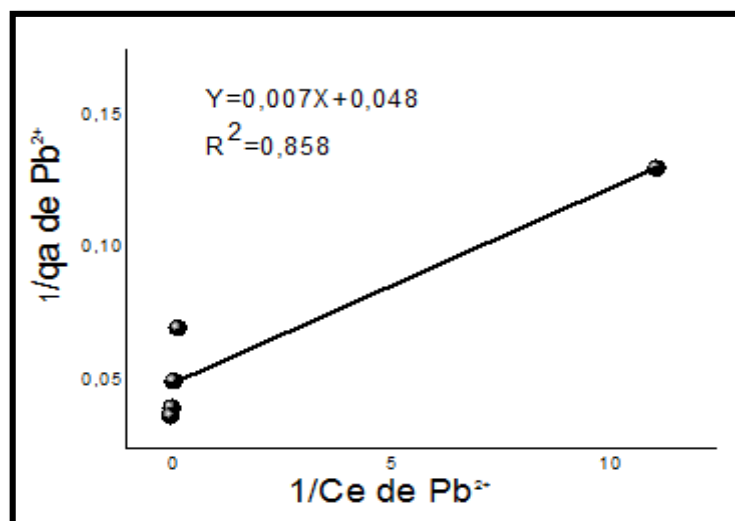


Fig.IV.18 : modélisation d'isotherme de Langmuir.

La modélisation mathématique des résultats de l'isotherme d'adsorption du plomb par la poudre de kératine obtenue à partir des cornes de moutons, selon le modèle de Freundlich est représentée sur la figure IV.19 Ce dernier fournit le plus souvent une bonne description de l'adsorption sur les surfaces solides hétérogènes.

Le coefficient de corrélation des résultats expérimentaux obtenus en appliquant l'équation de Freundlich est proche de 1, ce qui semble que le model est représentatif de la réaction d'adsorption du plomb.

Le constante de Freundlich K correspondent à la capacité d'adsorption maximum du plomb est de 12.45mg/g et leur valeur de n est de 4.76 g /mg.min, répondent au model empirique de Freundlich.

Lorsque $1/n < 1$ l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau les sites d'adsorption apparaissent.

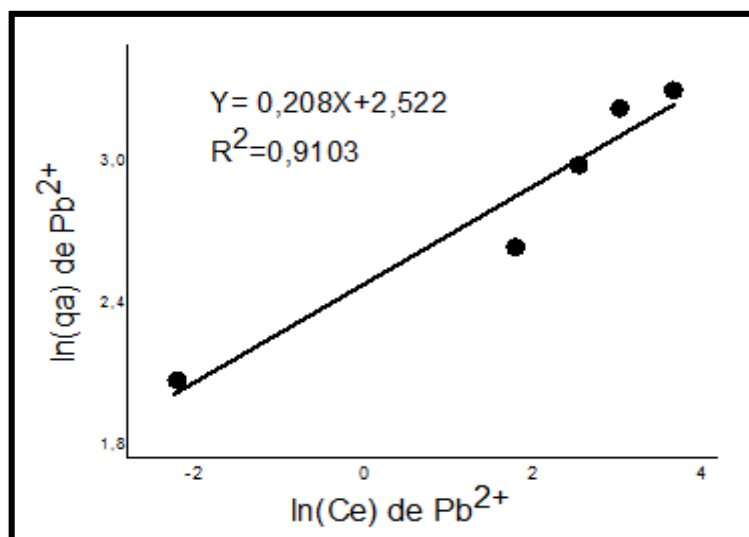


Fig.IV.19 : modélisation d'isotherme de Freundlich de Pb

Les paramètres de modèle de Langmuir (q_m et b) et celles du Freundlich (K et n) sont représentés dans le tableau IV.12

Tableau IV.12 : Comparaisons entre modèle de langmuir et freundlich sur l'adsorption des ions Pb^{2+}

Modèle	Freundlich			Langmuir		
Paramètre	n ($n > 1$)	K	R^2	q_m (mg/g)	b	R^2
Valeurs	4,761	12,45	0.91	20,83	6,9	0.85

Ces résultats suggèrent que, le plomb est adsorbé à la surface de l'adsorbant de différentes manières. On peut conclure :

- Les données expérimentales pour les ions du plomb ont fourni une adéquation satisfaisante avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.
- Le modèle de Freundlich est effectivement le modèle convenable pour l'adsorption des ions Pb^{2+} avec la prédominance de leurs paramètres.

IV.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption pour les ions Cd^{2+}

L'adsorption du cadmium, sur la poudre de kératine, est modélisée par l'équation de Langmuir et celle de Freundlich, et les représentations graphiques sont suivantes :

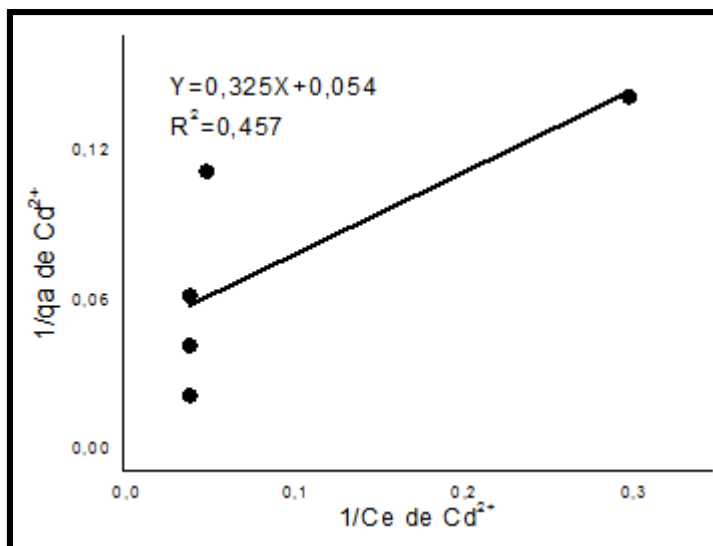


Fig. IV.20 : modélisation de l'isotherme de Langmuir sur l'adsorption du Cd^{2+}

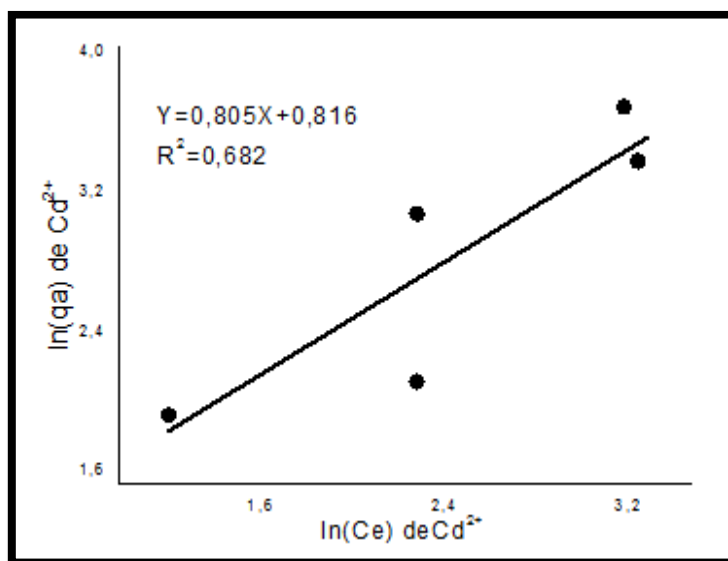


Fig. IV.21 : modélisation de l'isotherme de Freundlich sur l'adsorption du Cd^{2+}

Les paramètres de modèle de Langmuir (q et b) et celles du Freundlich (K et n) sont représentés dans le tableau IV.13

Tableau IV.13 : Comparaisons entre modèle de langmuir et freundlich sur l'adsorption des ions Cd^{2+}

Modèle	Freundlich			Langmuir		
Paramètres	n (n>1)	K	R^2	q_m	b (0<b<1)	R^2
Valeurs	1,24	2.26	0.682	18,52	0.17	0.457

Comme cité précédemment l'adsorption est d'autant plus importante que le facteur $1/n$ est petit. En effet une valeur de $1/n$ (0.5) est obtenue pour le modèle Freundlich.

La capacité d'adsorption maximale, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, est de 18.52mg/g.

D'après le coefficient de corrélation R^2 , constate que le modèle d'adsorption adéquate pour l'adsorption des ions Cd^{2+} est le model de Freundlich.

• Paramétré d'équilibre R_L

Le paramètre d'équilibre R_L détermine la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquide et solides. Ce paramètre est défini par la relation :

$$R_L = 1 / (1 + K C_0)$$

L'équilibre est dit :

- Favorable si : $0 < R_L < 1$
- Défavorable si : $R_L > 1$
- Linéaire si : $R_L = 1$
- Irréversible si : $R_L = 0$

Les résultats de R_L pour des valeurs des concentrations variées de 20-100 mg/l, sont portés dans le tableau IV. 14 suivant :

Tableau IV. 14 : détermination de paramètre d'équilibre

	Cas de plomb	Cas de cadmium
R_L	$0.01 < R_L < 0.1$	$0.06 < R_L < 0.23$

On trouve $0 < R_L < 1$ donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la poudre de kératine est favorable.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'adsorption des métaux lourds (Pb^{2+} et Cd^{2+}) en milieux aqueux sur une poudre de kératine obtenue à partir des cornes de moutons.

Dans la première partie nous avons préparé, avec succès, un adsorbant à partir des cornes de moutons par les étapes suivant

- Nettoyage et lavage
- Séchage à l'air, lavage par l'eau distillée puis séchage à 80°C
- Concassage et broyage
- Tamisage

L'adsorbant préparé a été caractérisé par :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels.
- Diffraction des rayons X pour déterminer la structure amorphe de l'adsorbant
- Fluorescence X pour déterminer la composition semi quantitative.
- MEB pour monter la structure poreuse de l'adsorbant.

D'après ces résultats, ce matériau a une capacité d'adsorbé les métaux lourds tel que le Plomb et le cadmium.

Afin de déterminer les paramètres optimales d'adsorption de plomb et le cadmium, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres physicochimique tel que de temps de contact, La granulométrie de l'adsorbant, pH, la concentration initiale de l'adsorbat et la dose de l'adsorbant. La capacité d'adsorption maximale obtenue à $\text{pH} = 4.5$ et $\text{pH} = 8$ est de 20.83mg/g et de 18.52mg/g pour la rétention du plomb et cadmium respectivement.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des cations métalliques, montrent que la rétention est très rapide. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo second ordre.

L'étude de La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec le modèle de Freundlich plus que Langmuir par la prédominance de leurs paramètres

Enfin, les expériences réalisées et exposées dans cette étude, ont montré que la poudre de kératine obtenue à partir des cornes de moutons pourrait être valorisée potentiellement pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux naturelles et industrielles par exemple.

Dans le futur, nous comptons réaliser les travaux suivants :

- Préparation d'une poudre de kératine, à une grande capacité d'adsorption, par une activation chimique (acide, base, ZnCl_2 et CaCl_2) ou physique dans un four.
- Faire une étude comparative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant préparé avec d'autres pour démontrer son intérêt industriel et économique.
- Faire une étude thermodynamique pour le processus d'adsorption des cations de plomb et cadmium sur la poudre de kératine.
- Etude de l'adsorption en batch, d'un mélange binaire de Pb^{2+} et de Cd^{2+} .
- Réaliser des tests d'adsorption en colonne dans des conditions applicables au traitement d'effluents industriels.

REFERENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **Toufik Chouchane**, thèse de doctorat, synthèse, caractérisations et application des matériaux catalytiques, 2009,p1-215.
- [2] **Arris Sihem Epouse Chebira**,Thèse ,Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, 2008,p1-162.
- [3] **Eckenfelder.w**.Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Lavoisier Paris, Edition 1982
- [4] **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
- [5] **Gérard Gros Claude**, L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999.
- [6] **V.Vimonses, S. Lei, J. BO, C. Chow, W.K.S. Chris**, Adsorption of Congo Red by There Australien Kaolins, Applied Clay Science, 2008,
- [7] **Mayet J.**, La pratique de l'eau, le Moniteur, Paris 2eme édition 1994
- [8]**Khalidi Mohamed AbdeL Djalil**, mémoire de magister, Etude de la rétention des métaux toxiques issus des effluents liquides 22 /10/2015, p1-59,
- [9] **F. Edeline**, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège 1993
- [10]**Alloway, B.J. et Ayres, D.C.**,. Chemical principles of environmental pollution. blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 1997,p1-394 .
- [11]**Matías Miguel Salvarredy** ,thèse ,Aranguren 6 Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers ; Approches géochimique,minéralogique et hydrochimique. 6/5/ 2008, p1-379.
- [12]**Kebir Tahar**,Thèse, Etude de contamination, d'Accumulation et de mobilité dequelques metaux lourds dans des legumes, des fruits et des sols agricoles situes pres d'une decharge industrielle de l'usine al zinc de la ville de GHazaouet, 2011-2012,p1-234.
- [13] **C. M.Castilla, M.V.L.Romon, F.Carrasco-Main**, change in surface chemistry of actived carbons by wet oxidation, carbon 38, 1998-2001, 2000,
- [14] **Duverneuil, B.Fnouille et C.Chaffot**, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 19997
- [15] **Deborah CHAPMAN**,Water quality assessments' E et Fnspon second édition.1996 (UNESCO/WHO/UNEP
- [16] **John EMSLEY** :Les éléments chimiques' 2ème édition POLYTECH 1993

- [17] **STAessen J.Buchet J.P. Lauwerys R.Roels H.Thijs L. RFagard.** Environmental cadmium pollution and public health, the Belgian experience- Arch. Public Health 53,9,1995
- [18] **Callender, E.** Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, ., 2003,p 67-105.
- [19] **Grandjean, P.,.** Biological effects of organolead compounds. CRC Press,Boca Raton, FL, USA, United States, 1984 ,Pages: 288 pp.
- [20] **Fergusson, J.E.,.** The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effets, 1.Pergamon Press, Oxford, 1990,p1- 614
- [21] **Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L.,** The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In:B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003,pp. 264-310
- [22] **C Boutron, K.rosman, C.barbante, Mbolshov, F. Adams, S.HONG, C.Ferrari,** L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires, le cas du plomb, Comptes Rendus Geosciences, Vol.336 (10), 847-867, 2004.
- [23] **I. Twardowska, J. Kyziol, T. Goldrath, Y. Avnimelech ,** Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. Journal of Geochemical Exploration 66, 387–405, 1999.
- [24] **M.M.figueira, B.Volesky, V.S.T. Ciminelli,** Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. Biotechnology and Bioengineering 57, 344–350, 1997.
- [25] **S.hasan, M.A Hashim, B. Sengupta :**Adsorption of Ni(SO₄) on Malaysian rubber wood ash. Bioresource Technology 72, 153–158, 2000.
- [26] **G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lae :** Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels,Water Sci. Technol. 47 , 185–190, 2002.
- [27] **S.Y. Quek, D.A.J. ISE, C.P.Forster :**The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA. 24, 251–256, 1998.
- [28] **G.S.Gupta, S.P. Shukla, G. Prasad, and V.N. Singh :** China Clay as an Adsorbent for Dye House Wastewaters, Environ. Technol. 13, 925– 936, 1992.
- [29] **M.P.Elizalde-Gonzalez, J.Mattusch, W.D. EINICKE, R.WENNRICH :** Sorption on naturel solids for arsenic removal, Chem. Eng. J., 81, 187-195, 2001b.
- [30] **E.Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz :** Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. Dyes Pigments, 74, 34-40, 2007.
- [31] **K.P yadava, B.S.tyagi, V. Singh :** Removal of As (iii) from aqueous solution by adsorption on china clay. J. Env. Tech. Lett. 9, 1233-1244, 1988.

- [32] **V.Kgupta, D.Mohan, and S. Sharma** : Removal of Lead from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—A Sugar Industry Waste Material. *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1331–1343, 1998.
- [33] **K.G. bhattacharyya, S.S. Gupta** : Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption* 12, 185–204. 2006.
- [34] **J.P. Chen, S.WU, K.H. Chong**: Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon* 41 (10) , 1979–1986, 2003.
- [35] **V. Chantawong, N.W. Harvey, V.N. Bashkin**: Comparison of heavy metal adsorption by Thai kaolin and ball clay, *Water Air Soil Pollut.* 148, 111–125, 2003
- [36] **Organisation Mondiale de la Santé**. Directive qualité pour l'eau de boisson O.M.S (2000), 2^{ème} Edition, Genève
- [37] **Ahmed Ouyahia** *Journal Officiel De La République Algérienne* N° 36 27 *Journa*l Ethania 1430/ 21 juin 2009/
- [38] **Julien Reungoat** : Etude d'un procédé hybride couplant Adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. 05 Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP), 5/12 /2007 ,p1-227
- [39] **Nouzha Bouziane, Magister en chimie** : Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre 30 /5/ 2007,p1-181
- [40] **Slejko E. L. and Dekker M** : Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) *Ed M. Dekker*, New York (1985).
- [41] **De Laat J** : Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).
- [42] **Perrat C** : Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- [43] **Scrano L** : Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur Support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). (1997)
- [44] **Demirbas A., Sari A., Isildak OJ**. *hazardous Materials B*, 135, 226-231, (2006).

- .
- [45] **Patricia Pascaud** ,Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, 28 /11/2012,p1-237.
- [46] **S. Berrada**, Chimie appliquée en CAP Coiffure Les Principaux Produits Capillaires : Composition et Propriétés», Académie de Montpellier, (2007).
- [47] **Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitement**
- [48] **Larakeb Manal**,thèse de doctorat :Eléméntation du zinc par adsorption et par coagulation –floculation 14/06/2015,p1-109
- [49] **Sun L.M. et MEunier F** :(2007) Adsorption : aspect théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [50]**Bellir K** : Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [51]**O.Yavuz, Y.Altunkaynak, F.Guzel** : Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Research 37, 948–952, 2003.
- [52]**Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).**
- [53]**El M'rabet M** : Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir, (2002).
- [54] **C. Jacques** : Etude de la valorisation des déchets d'origine kératinique par voie thermomécano- chimique en vue de l'obtention de filaments continus: cas spécifique de la laine». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse. (2003
- [55] **R.D.B. Fraser ; T.P. Macrae, et G.E. Rogers** : Keratins, their composition, structure andbiosynthesis»; Charles C. Thomas publisher- Springfield. (1972)
- [56] **L. Nolin** : Outils d'aide à l'étude des protéines : modélisation surfacique et visualisation sémantique des feuilletts β », thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne- Ardenne (2010).D
- [57] **S. Berrada**, Biochimie Appliquée dans les Filières SBSSA, Les Proteines : Structure, Propriétés Et Applications Technologique, (2009).
- [58] **H. Zahn, F.J. Wortmann, G. Wortmann, R. Hoffmann** : Wool. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition - Electronic release, Wiley-VCH. (1999)

- [59] **A. Mihaela Mitu** : damage assessment of human hair by electrophoretical analysis of hair proteins», these de Doctorat, (2004).
- [60] **Jeffrey W. Kock** : Physique And Mechanical Properties Of Chicken Feather Materials», Memoire de Master, (2006). Orption Descriptif
- [61] **Les cornes des vertebres**, fiche de travail, CVERN PONT D'ARC, Académie Grenoble, 30/04/2017. p1-4.
- [62] **KHTAOUI Lamia**, Thèse : Etude de la protection thermique et UV des cellules photovoltaïques par un dépôt des fibres kératiniques afin d'améliorer leurs rendements, 31 /10 / 2012, p1-135
- [63] **C. Chevalier**: Biochimie Structurale, Les Protides, Cours biochimie Protides» IFTAB (2006).
- [64] **F. Salpin** :Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement.Etude par spectrométrie Raman», thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie. (2008).
- [65] **I.Soury-Laverne Navizet** : Modélisation et analyse des propriétés mécanique des protéines », thèse de Doctorat, Université Paris 6. (2004).
- .

Résumé

L'adsorption est une méthode d'élimination des différents polluants présent dans les eaux en revanche les adsorbants utiliser tel que le charbon actif et les autre adsorbants cout chère donc il exige de utiliser des adsorbants économiques. L'intérêt de ce travail est l'étude d'adsorption des ions plombe et le cadmium par un adsorbant économique préparer à base de poudre de kératine. Dans ce travaille on a préparé une poudre de kératine par des cornes des mouton pour l'adsorption des ion Pb et Cd sous l'influence des différents paramètres tél que le temps de contact ,la granulométries le pH, la concentration, , la masse d'adsorbant ou on a déterminer les paramètres physicochimique optimale pour l'adsorption des ion M^{2+} examiner ainsi on a identifié isotherme d'adsorption adéquate pour chaque ion dans le quelle le modèle de Freundlich est le modèle convenable pour l'adsorption des ion Pb^{2+} et Cd^{2+} .

Mots clé : kératine, adsorption, ion plomb, ion cadmium

Abstract

Adsorption, a method of eliminating the different pollutants present in the water, however, the adsorbents use such as activated carbon and the others adsorbents so expensive it requires the use of economic adsorbents. The interest of this work is to study the adsorption of lead ions and cadmium by an economic adsorbent prepared based on keratin powder.

In this work a keratin powder was prepared by Centuries of Sheep for the adsorption of the Pb^{2+} and Cd^{2+} ions under the influence of the various parameters such as the contact time, the particle size, the pH, the concentration, the mass of d adsorbent or the optimal physicochemical parameters for the adsorption of M^{2+} ions have been examined, thus it has been identified that adequate adsorption isotherm for each ion in which the Freundlich model is the suitable model for the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+}

Key words: kératine, adsorption, ion plomb, ion cadmium

ملخص

الامتزاز، طريقة للتخلص من الملوثات المختلفة الموجودة في الماء لكن المواد المازة مثل الكربون المنشط مواد مكلفة فلجئ الباحثون لا يجد مواد بديلة تكون فعالة واقتصادية.

تكمن أهمية هذا العمل في دراسة قدرة امتزاز أيونات الرصاص والكاديوم بواسطة مادة الكراتين الموجودة في قرون الغنم تحت تأثير العوامل المختلفة مثل وقت التلامس، حجم الجسيمات المازة، درجة الحموضة، تركيز شوارد الرصاص والكاديوم وكتلة المادة المازة منها تم تحديد العوامل الفيزيائية وكيميائية المثالية لي ادمصاص شوارد الرصاص والكاديوم. بين منحني ازو ترام لي شوارد الرصاص و شوارد الكاديوم ان نموذج فراد لش هو النموذج مناسب لاد مصاص شوارد الرصاص و شوارد الكاديوم.

الكلمات الدالة: كراتين , لاد مصاص, شوارد الرصاص , شوارد الكاديوم

