

*Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes*

*Faculté des sciences de l'ingénieur*

*Département de génie des procédés industriels*



***Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention  
Du Diplôme Master***

***Spécialité : Génie de procédés***

***Option : Génie chimique***

***Essais d'adsorption des métaux lourds sur deux adsorbants  
naturels : chardon et jujubier, et application sur des rejets de  
lavage du condenseur de gaz.***

***Présenté par :***

***BOUZID Radia***

***ILLOULI Thelelli***

***MOUHOUCHE Hanane***

***Sous la direction de :***

***M<sup>me</sup> : BOUGHERARA Saliha***

***Co-promotrice :***

***M<sup>me</sup> Medjdoub Fatma***

***Encadreur :***

***M<sup>me</sup> AISSANI Amel***

***Année 2018-2019***

## ***Remerciement :***

On tient tout d'abord à remercier **Dieux** le tout puissant et miséricor- dieux, qui nous 'a donné la force et la patience d'accomplir cette mémoire de fin d'études.

En second lieu, on tient à remercier notre promotrice **M<sup>me</sup> BOUGHRARA Saliha** pour ses bonnes explications, ses conseils, qui nous 'a éclairé le chemin de la recherche et sa collaboration avec nous dans le but d'obtenir un travail excellent.

Nos remerciements s'étendent également à notre encadreur **M<sup>me</sup> AISSANI Amel** pour l'orientation, la confiance, la patience, qui ont constitué un apport considérable afin de mener ce travail au bon port.

Un grand merci au groupe de département Géochimie minéral, au premier lieu **Mr SAOUDI Abderezzak**, et tous l'ensemble des ingénieurs d'analyses.

Nos vifs remerciement vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

On tient à exprimer nos remerciements à tous les enseignants de l'université de BOUMERDES.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

## ***Dédicace :***

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, et leurs prières tout au long de mes études.*

*A mes chers frères, Rafik, Aziz, et Menad pour leurs encouragements permanents.*

*A ma chère tante Hamama, et mes chères cousines, Manel, et Ouassila pour leur soutien moral et leur aide.*

*A toute ma famille, mes amis, Meriem, Sonia, Sabah, Reda pour leurs soutiens tout au long de mon parcours.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux, et le fruit de votre soutien et votre fidélité.*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

***Radia***

## ***Dédicaces***

***A ma très chère mère***

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles*

*A mes très belle sœurs Imane et Farida et leurs maris Hamoud et Rabah mes frères Mohamed et Aymen et mes neveux Rayan, aya, alaa, ines, wassim et issraa*

*Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage, et surtout*

*Réussite*

*A mes amis et mes proches et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.*

*A tous ceux que j'aime*

***Merci !***

***Hanane***

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

## *A MA CHERE MERE*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bonification m'accompagne toujours.*

*Que se modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

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

*A ma belle soeur, mon neveu moumouh et mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité*

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

*Merci*

*Thilelli*

## **Résumé**

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité d'adsorption de cuivre, plomb et chrome III, contenus dans les eaux usées par deux adsorbants naturels ; tiges du chardon et du jujubier, suivi d'une application sur des rejets réels de type hydrocarbure et mélange de métaux lourds. L'obtention des adsorbants (chardon et jujubier) passe par plusieurs étapes à savoir : lavage, séchage, broyage et en fin le tamisage qui nous ont permis d'obtenir deux charbons sous forme de poudre de granulométrie homogène d'ordre de 250  $\mu$ m, lesquels subissent une gamme d'analyses physico-chimiques par : la diffraction X, la fluorescence X (FX), la surface spécifique (BET) et la spectroscopie infrarouge (IR) et microscope à balayage électronique (MEB).

En vue de tester la performance des deux adsorbants, nous nous sommes intéressés à trois polluants dangereux de type métaux lourds ; chrome(III), cuivre et plomb.

L'effet de plusieurs paramètres tels que : la température, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de chaque métal, ont été étudiés pour chaque métal lourds.

Une modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée par deux modèles : Langmuir et Freundlich, ainsi qu'une étude cinétique à l'aide de l'équation du pseudo-premier ordre qui s'est avérée plus conforme aux résultats expérimentaux.

**Mots clés :** chardon, jujubier, adsorption, caractérisation, cuivre, plomb et chrome.

### **Abstract:**

The aim of this work is to study the adsorption efficiency of copper, lead and chromium III, contained in waste water by two natural adsorbents; stems of thistle and jujube, followed by an application on real releases of hydrocarbon type and mixture of heavy metals. Obtaining adsorbents (thistle and jujube) passes through several stages namely: washing, drying, grinding and sieving at the end which allowed us to obtain two coals in the form of powder with a uniform particle size of 250  $\mu$ m, which undergo a range of physico-chemical analyzes by X-ray diffraction, X-ray fluorescence (FX), specific surface area (BET) and infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM).

In order to test the performance of the two adsorbents, we are interested in three hazardous pollutants of the heavy metals type; chromium (III), copper and lead.

The effect of several parameters such as: The temperatures, the pH, the mass of the adsorbent, the initial concentration of each metal, were studied for each heavy metal.

A modeling of the experimental results was carried out by two models: Langmuir and Freundlich, as well as a kinetic study using the pseudo-first order equation, which proved to be more consistent with the experimental results.

**Key words:** thistle, jujube, adsorption, characterization, copper, lead and chromium.

# **Sommaire :**

Liste des Figures

Liste des Tableaux

## **Introduction général**

## **Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux**

I.1. Définition . . . . .	1
I.2. Les trois principales sources de la pollution de l'eau . . . . .	1
I.2.1. Les rejets urbains. . . . .	1
I.2.2. Les rejets agricoles. . . . .	1
I.2.3. Les rejets industriels. . . . .	1
I.3. Différents types de pollution. . . . .	1
I.3.1. La pollution organique. . . . .	1
I.3.2. La pollution toxique. . . . .	1
I.3.3. La pollution thermique. . . . .	2
I.3.4. La pollution radioactive. . . . .	2
I.3.5. La pollution par les hydrocarbures. . . . .	2

## **Chapitre II : Métaux lourds et hydrocarbures**

Introduction . . . . .	3
II.1. Définition et origine. . . . .	3
II.2. source d'émission. . . . .	3
II.2.1. Source d'origine naturelle. . . . .	3
II.2.2. Sources d'origine artificielle	
II.3. Contamination des eaux par les métaux lourds. . . . .	3
II.4. Le plomb. . . . .	4
II.5. Le chrome. . . . .	4
II.6. Le cuivre. . . . .	4

II.7.Les hydrocarbure. . . . .	4
--------------------------------	---

### **Chapitre III : Adsorption**

III.1.Introduction. . . . .	6
III.2.Types d'adsorption. . . . .	6
III.2.1.Adsorption physique (physisorption) . . . . .	6
III.2.2.Adsorption chimique (chimisorption) . . . . .	6
III.3 Mécanisme d'adsorption. . . . .	6
III.4.1 étude de l'adsorption en statique. . . . .	7
III.4.1.1 Classification des isothermes d'adsorption. . . . .	7
III.4.1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption. . . . .	9
III.4.1.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption. . . . .	11
III.4.2 étude de l'adsorption dynamique. . . . .	13
III.4.3 Désorption. . . . .	15

### **Chapitre IV : Chardon et Jujubier**

IV.1 Chardon. . . . .	16
IV.2 Jujubier. . . . .	18
IV.2.1 Dénomination international. . . . .	18
IV.2 Description et répartition géographique de zizufus lotus. . . . .	18
IV.2.2.1 Description botanique. . . . .	19
IV.2.2.2 Situation botanique. . . . .	19
IV.2.2.3 répartition géographique. . . . .	19

### **Partie expérimental**

## **Chapitre V : Matériel et méthode**

Généralité sur les adsorbants. . . . .	20
--	----

### **Introduction**

1. Préparation physique des adsorbants. . . . .	20
2. Caractérisation des adsorbants. . . . .	20
B taux d'humidité. . . . .	21
2.1. C Détermination de la perte au feu (PAF) . . . . .	21
2.1. D Le taux de cendre. . . . .	21
2.1. e mesure de PH. . . . .	21
2.2. Spectrométrie d'adsorption atomique. . . . .	22
2.3. Analyse structurale par spectroscopie IR. . . . .	23
2.4. Spectrométries de fluorescence de rayon X. . . . .	24
2.5. Microscope électronique a balayage (MEB) . . . . .	24
2.6. La chromatographie en phase gazeuse couple a la spectrométrie de la masse GCMS ..	25

## **Chapitre VI : Résultat et discussions**

1. Caractérisation des adsorbants . . . . .	29
1.1 analyse des éléments métallique par la micro fluorescence a rayon x. . . . .	29
1.2 Analyse minéralogique par diffractométrie de rayon x. . . . .	30
1.3 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF) . . . . .	31
1.4 Structure morphologique par microscope électronique a balayage . . . . .	33
1.5 Taux de cendre, PAF et taux humidité. . . . .	34
2. Etude de la capacité d'adsorption des adsorbants obtenu. . . . .	36
2.1 Effet des paramètres d'adsorption. . . . .	37
2.1.1 Le chrome. . . . .	37
2.1.2 Le plomb. . . . .	42
2.1.3 Le cuivre. . . . .	46
2.2. Isotherme d'adsorption. . . . .	51

2.2.1 Isotherme de Langmuir. . . . .	51
2.2.2 Isotherme de Freundlich. . . . .	53
2.3 Cinétique d'adsorption. . . . .	57
2.3.1 Modèledela cinétique du pseudo premier ordre . . . . .	57
2.3.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre. . . . .	.60

**Chapitre VII : Etude de cas**

1. application sur mélange des métaux lourds . . . . .	65
2. application sur rejet réel. . . . .	65
3. application sur les hydrocarbures. . . . .	67

**Conclusion**

## **LISTES DES TABLEAUX :**

**Tableau 1.** Situation botanique de l'espèce *Zizyphus lotus* (L.)

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

**Tableau 03 :** Taux d'humidité, PAF, et taux de cendre.

**Tableau 04 :** Interprétation de chromatogramme de l'extrait de chardon.

**Tableau 5 :** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich) pour l'adsorption de chrome sur les charbons préparés.

**Tableau 06 :** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption de plomb sur les charbons préparés.

**Tableau 07 :** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption de cuivre sur les charbons préparés.

**Tableau 08 :** Les paramètres de pseudo premier ordre de chrome sur les adsorbants préparés

**Tableau 09 :** Les paramètres de pseudo premier ordre de plomb sur les adsorbants préparés

**Tableau 10 :** Les paramètres de pseudo premier ordre de cuivre sur les adsorbants préparés

**Tableau 11 :** Les paramètres de pseudo second ordre de chrome sur les adsorbants préparés

**Tableau 12 :** Les paramètres de pseudo second ordre de plomb sur les adsorbants préparés

**Tableau 13 :** Les paramètres de pseudo second ordre de cuivre sur les adsorbants préparés

**Tableau 14 :** Résultats d'élimination des métaux lourds mélangés par adsorption sur chardon et jujubier

**Tableau 15 :** Caractérisations des paramètres physico-chimique de rejet.

**Tableau 16 :** Résultats d'élimination du plomb de rejet de lavage de condenseur de gaz par adsorption

## **LISTES DES FIGURES :**

**Figure 1 :** Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif [11].

**Figure 2 :** les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll. [13].

**Figure 3 :** Courbe de saturation ou percée.

**Figure 4:** caractéristiques climatiques de chardon.

**Figure 5:** Caractéristique de sol de chardon.

**Figure 6-7 :** Chardon.

**Figure 8-9:** Jujubier.

**Figure 10 :** Poudre de chardon et jujubier.

**Figure 11 :** PH mètre.

**Figure 12:** Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA. ZEE nit700).

**Figure 13:** Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650).

**Figure 14:** Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de la masse

**Figure 15 :** Extraction par soxhlet

**Figure 16 :** Diffractogramme de l'échantillon de chardon.

**Figure 17 :** Diffractogramme de l'échantillon jujubier.

**Figure 18 :** Spectre de FTIR de chardon.

**Figure 19 :** Spectre de FTIR de jujubier.

**Figure 20 :** images MEB de chardon avant adsorption

**Figure 21 :** images MEB de jujubier avant adsorption

**Figure 22 :** images MEB de chardon et de jujubier après adsorption respectivement

**Figure 23:** Chromatogramme de l'extrait de chardon avant la contamination.

**Figure 24 :** Chromatogramme de l'extrait de jujubier avant la contamination.

**Figure 25 :** Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption du chrome

**Figure 26 :** Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du chrome

**Figure 27:** Effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption du chrome

**Figure 28 :** Effet de PH sur l'adsorption de chrome

**Figure 29 :** Effet de température sur la capacité d'adsorption du chrome

**Figure 30 :** Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption de plomb

**Figure 31 :** Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de plomb

**Figure 32:** Effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption de plomb

**Figure 33 :** Effet de PH sur l'adsorption de plomb

**Figure 34 :** Effet de température sur la capacité d'adsorption de plomb

**Figure 35 :** Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption de cuivre

**Figure 36 :** Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de cuivre

**Figure 37:** Effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption de cuivre

**Figure 38 :** Effet de PH sur l'adsorption de cuivre

**Figure 39 :** Effet de température sur la capacité d'adsorption de cuivre

**Figure 40 :** Isotherme d'adsorption Langmuir de chrome sur les adsorbants préparés.

**Figure 41 :** Isotherme d'adsorption Langmuir de plomb sur les adsorbants préparés.

**Figure 42 :** Isotherme d'adsorption Langmuir de cuivre sur les adsorbants préparés.

**Figure 43 :** Isotherme d'adsorption Freundlich de chrome sur les adsorbants préparés.

**Figure 44 :** Isotherme d'adsorption Freundlich de plomb sur les adsorbants préparés.

**Figure 45 :** Isotherme d'adsorption Freundlich de cuivre sur les adsorbants préparés.

**Figure 46 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de chrome sur les adsorbants préparés.

**Figure 47 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de plomb sur les adsorbants préparés.

**Figure 48 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de cuivre sur les adsorbants

préparés.

**Figure 49 :** Cinétique d'adsorption pseudo second ordre de chrome sur les adsorbants préparés

**Figure 50 :** Cinétique d'adsorption pseudo second ordre de plomb sur les adsorbants préparés.

**Figure 51 :** Cinétique d'adsorption pseudo second ordre de cuivre sur les adsorbants préparés

**Figure 52 :** Chromatogramme de pétrole polluant.

**Figure 53 :** Chromatogramme de l'extrait de chardon après la contamination

**Figure 54 :** Chromatogramme de l'extrait de jujubier après la contamination

## **Introduction :**

Le génie de procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, c'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels.

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par l'industrie quand elle introduit des altérations biologiques, physiques (radiations), chimique ou organique, affectant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème.

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. À l'état de traces, il semble nécessaire voire indispensable aux êtres vivants. À concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence des métaux lourds dans l'environnement résulte des causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

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

Le cuivre, le plomb et le chrome provenant des nombreuses applications industrielles telles que la tannerie, métallisation et la production des batteries, plusieurs composés contenant du chrome, plomb et cuivre sont classés dans la liste des produits cancérigènes.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration et la dépollution).

Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption du cuivre, plomb et chrome, sur deux adsorbants naturels, en étudiant leurs propriétés et qui sont;

Tige du Chardon (*Scolymus maculatus*).

Tige du Jujubier (jujubier sauvage, jujubier de bérubérie, lotus des anciens, jujubier des Lotophages)

Notre travail a été effectué au centre de recherche et de développement **CRD** de **SONATRACH** qui se résume autour de deux parties :

Partie théorique composée de quatre chapitres :

Le premier chapitre qui donne un aperçu général sur la pollution des eaux, un deuxième chapitre qui donne des notions générales sur les métaux lourds et les hydrocarbures, un troisième chapitre qui traite les procédés de traitement des eaux notamment la technique d'adsorption, un quatrième chapitre qui donne un aperçu sur les adsorbants naturels où il a pris comme exemple le Chardon et le Jujubier

Partie expérimentale qui vise à étudier les caractéristiques de ces deux adsorbants par le MEB, BET, DRX et FX ainsi que l'étude granulométrique.

L'effet de plusieurs paramètres sur l'adsorption ont été étudiés tel que ; la concentration initiale, la masse, la température, le pH et l'effet de temps de contact.

Cette étude d'effet a été suivie par une étude cinétique avec modélisation.

Après avoir caractérisé les deux adsorbants et l'étude des effets et la modélisation, cette étude est poursuivie d'une étape d'application des deux adsorbants dans des cas réels d'hydrocarbures et rejet contenant des métaux lourds.

Cette étude a été finalisée par une conclusion générale avec des recommandations

**.1.DÉFINITION :** [1]

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore.

Au cours de son utilisation (fabrication, rinçage, lavage), l'eau s'enrichit ou s'appauvrit en substances de toutes sortes (matières insolubles ou dissoutes, matières organiques ou minérales). Les pollutions qui en résultent peuvent se retrouver aussi bien dans les fosses, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer, ainsi que dans les eaux souterraines.

**I-2.LES TROIS PRINCIPALES SOURCES DE LA POLLUTION DE L'EAU :****I-2-1. Les rejets urbains :**

Résultats du traitement des eaux usées issues des ménages, des entreprises, des locaux recevant du public, des commerces, des activités artisanales...

Ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines ;

**I-2-2. Les rejets agricoles :**

Par lessivage des sols et percolation des eaux de pluie sur les surfaces agricoles, ou bien ceux qui sont liés aux activités maraîchères et à l'élevage.

**I-2-3. Les rejets industriels :**

Plus ou moins chargés en substances minérales, organique ou toxique.

**I-3. DIFFERENTS TYPES DE POLLUTION :****I-3-1. La pollution organique :**

Se compose des substances qui, en se décomposant, consomment l'oxygène présent dans le milieu aquatique et peuvent provoquer l'asphyxie des espèces animales.

Cette pollution est due aux rejets urbains, industriels et agricoles. Elle se caractérise par :

- La demande chimique en oxygène (DCO), qui représente la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation par voie chimique des substances polluantes.
- La demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO), qui exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organique contenues dans l'eau par les micro-organismes du milieu.
- Les matières en suspension (MES), sont des particules minérales ou organiques qui contribuent à la turbidité de l'eau. Elles proviennent naturellement des effets de l'érosion et du plancton. Elles se trouvent dans les rejets urbains ou industriels. Leur présence diminue l'efficacité de la photosynthèse et l'aération de l'eau, provoquant un manque d'oxygène pour les organismes vivants. Elles peuvent avoir également un effet mécanique de colmatage des branches des poissons et de sédimentation des cours d'eau.

**I-3-2. La pollution toxique :**

Se compose de substances d'origine minérale, comme les métaux, présent à des doses infimes dans le milieu naturel et de produits organiques (hydrocarbures, organochlorés, pesticides) étrangers au milieu naturel. Ces produits sont susceptibles d'être présents en faible quantité dans les rejets, mais ont des effets toxiques et ont souvent la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants.

**1-3 -3. La pollution thermique :**

Provenant du rejet ; d'eaux chaudes issues de certaines industries et notamment des centrales thermiques.

**1-3-4. la pollution radioactive :**

Associée aux rejets d'effluents aqueux chargés en substances radioactives.

**1-3-5. pollution par les hydrocarbures :**

Grands fleuves et petites rivières sont victimes de pollutions routinières par les hydrocarbures : tuyaux percés, pipelines troués, cuves fissurées, dégazages de péniche, erreurs de manipulation, accidents routiers, vols et vandalisme, épandages accidentels et volontaires, ou relargage de sites pollués. Les conséquences des marées noires en eaux douces sont sous-estimées et les sanctions quand elles existent ne sont pas à la hauteur.

## **INTRODUCTION :**

La contamination croissante de la biosphère par les métaux lourds représente un danger pour l'environnement à long terme, au quelle s'ajoutant la pollution due à certains composés organiques rémanents, tels que les dioxines et les furanes.

Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel.

De plus, ils peuvent être transportés dans l'atmosphère et se déposer dans des régions éloignées du lieu d'émission. [2]

## **II-1.DEFINITION ET ORIGINE :**

L'expression « métal lourd » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé et de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ .

La classification des métaux lourds est souvent discutée du fait que certains éléments toxiques ne sont pas particulièrement lourds (Zn), et du fait que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux. Pour cela, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « éléments traces métalliques (ETM) ». [2]

## **II-2.SOURCE D'EMISSION**

⋮

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de source naturelle et artificielle. [3]

### **II-2-1.Source d'origine naturelle :**

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

### **II-2-2.Sources d'origine artificielle :**

Elles sont de loin les plus importantes, et sont générées principalement par les industries minières, les installations de traitement des minerais et les industries de transformation des métaux comprenant les laminoirs, les décaperies, les galvanoplasties et les traitements de surfaces.

## **II-3.CONTAMINATION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS :**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux lourds dans l'environnement, car il peut subir un grand nombre de transformation (oxydation, réduction, complexion, etc.). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres. [4]

- La forme chimique initiale du métal,
- La perméabilité du sol et du sous sol,
- La porosité du sol,
- Le pH dans le milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans le milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique : Certain micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes,
- Le potentiel redox du sol,
- La composition minéralogique du sol,

- La teneur en matières organique du sol : (complexations des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques et industriels, les anciennes décharges, l'utilisation des substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

#### **II-4.LE PLOMB :**

Le plomb est un élément chimique de la famille de cristallogènes. Il existe à l'état naturel à des teneurs variées dans des zones géographiques réparties à travers le monde. Sous forme métallique, il apparaît d'aspect gris-blanchâtre. Actuellement il est utilisé pour la fabrication des batteries, d'accumulateurs, de munitions, de dispositifs de protection contre les rayonnements nucléaires..., il entre également dans la composition chimique de certains alliages comme le laiton et le bronze. Son utilisation ancienne dans la conception des canalisations d'eau a causé de nombreux dégâts sur la santé. Très toxique à faible dose, il est responsable de maladies connues sous le nom général de saturnisme. Il existe à deux états d'oxydation (II et V), cependant la forme il est le plus couramment rencontrée.

#### **II-5.LE CHROME :**

C'est un élément métallique de symbole Cr. Il existe dans la nature sous forme de minerai. Le plus important est la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Le principal minerai de chrome est la ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). La concentration moyenne en chrome dans les sols est de  $50\text{mg.kg}^{-1}$ , cette concentration varie selon le type de sol. Ainsi, les roches magmatiques ultrabasiques (serpentinites, péridotites) présente des teneurs en chrome de l'ordre de 1500 à 3000  $\text{mg.kg}^{-1}$ . [5]

#### **II-6. CUIVRE :**

C'est un corps simple de symbole Cu. Il possède deux états D'oxydation +1 et +2. Il existe à l'état natif sous forme de ( $\text{CuS}$ ) et d'oxyde ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) appelé cuprite. Le minerai le plus important est le sulfate double de cuivre et fer appelé chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). On trouve également des carbonates basique : la malachite [ $\text{Cu.Cu (OH)}_2$ ] A revoir ou vérifier et l'azurite [ $2\text{CuCO}_3.\text{Cu (OH)}_2$ ].

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique. Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages avec d'autre métaux comme : le Zinc, l'or, l'argent, le nickel, etc.

Dans l'industrie il est utilisé dans la fabrication des matériels électriques. On l'utilise en plomberie, et en chaudronnerie. Les dérivés du cuivre sont utilisés comme catalyseur dans la fabrication du caoutchouc.

Il est employé comme pigment pour la céramique, pour la peinture des textiles, comme fongicides, comme insecticides. Il entre dans la composition d'encre indélébiles. [78]

**III.1 INTRODUCTION :**

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé adsorbé est appelé adsorbat. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La concentration du soluté adsorbé, est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec un charbon actif en poudre qui est mélangé, flocculé et décanté avec l'eau à traiter ou avec du charbon en grains disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant.

**III. 2 TYPES D'ADSORPTION :**

Selon la nature des forces impliquées, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**III. 2.1 Adsorption physique (physi-sorption):**

Est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation. Ce type d'adsorption est, en général, facilement réversible, l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième) [6,7].

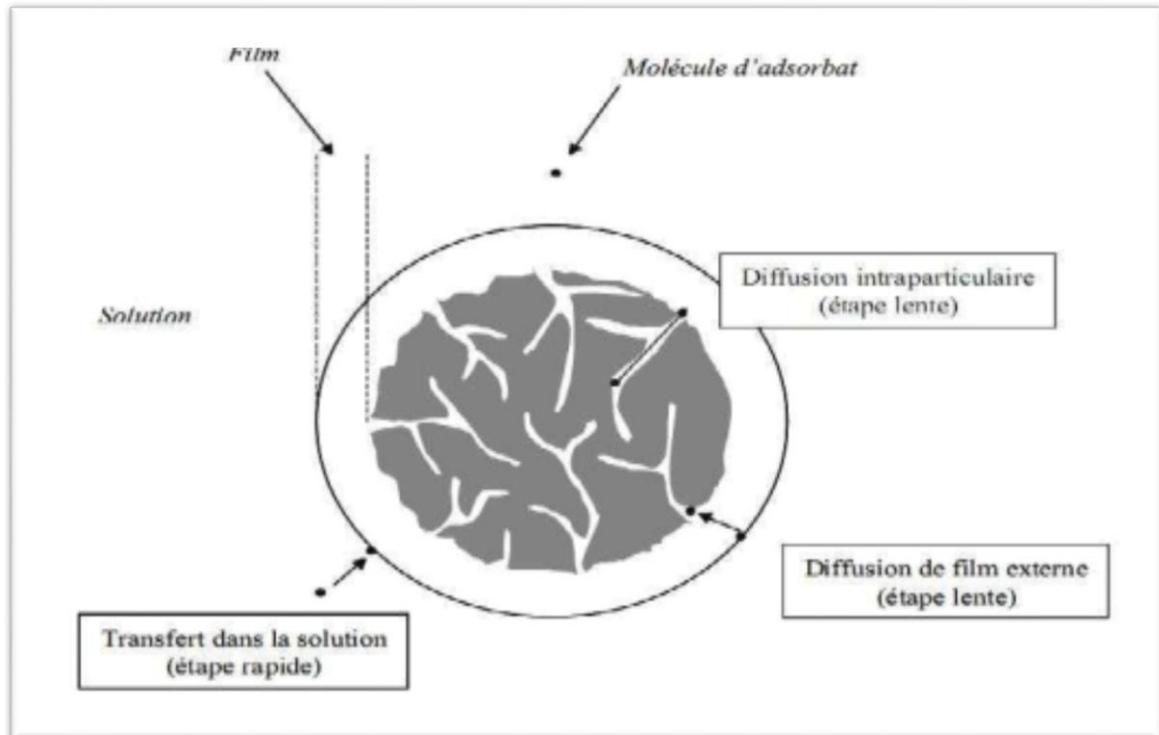
**III. 2.2 Adsorption chimique (chimisorption) :**

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [8]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol [9]. Il y a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible.

**III. 3 MECANISME D'ADSORPTION :**

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules de l'adsorbat à travers un film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.
- Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes [10].



**Figure 1** : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif [11].

### **III. 4 MODELES D'ADSORPTION :**

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques dont un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu. Toutefois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques.

#### **III.4.1 Etude de l'adsorption en statique :**

##### **III.4.1.1 Classification des isothermes d'adsorption :**

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [12] : type-C, type-L, type-H et type S (Figure 2). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

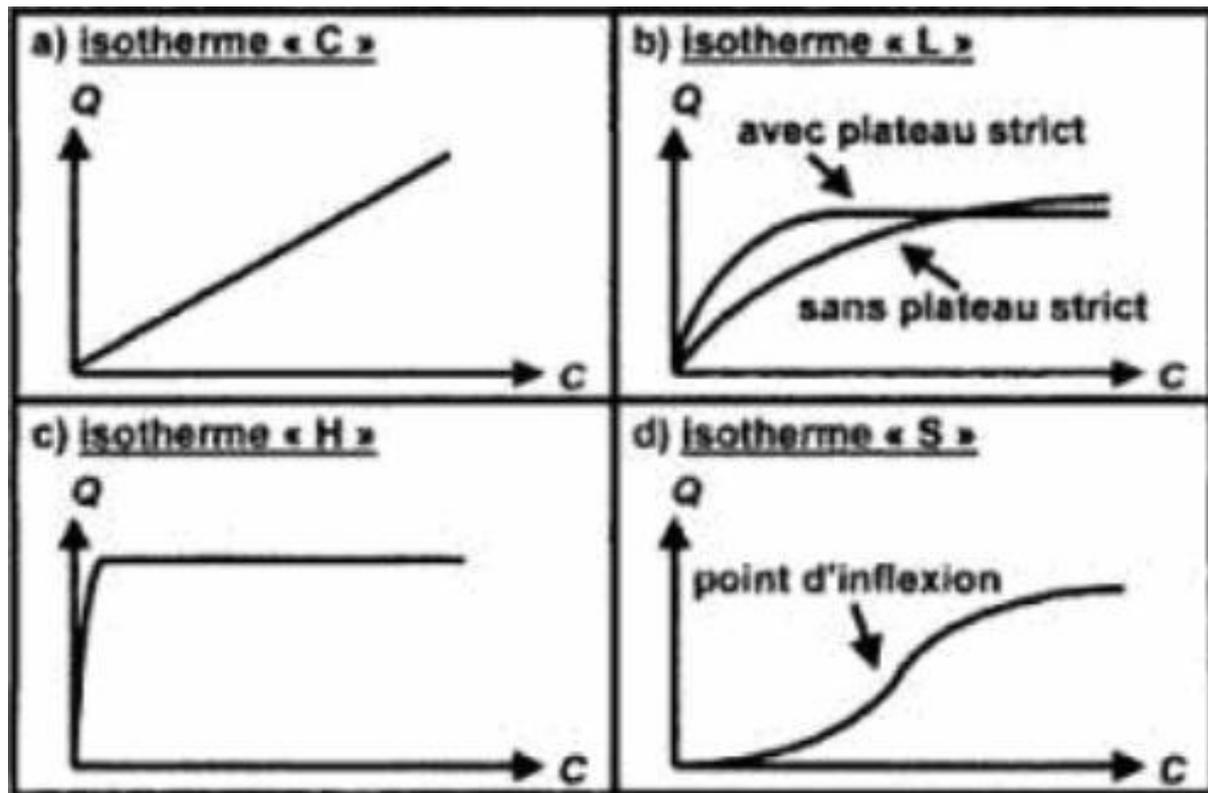


Figure 2 : Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll. [13].

- **Isotherme de type «C» :**

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure 2a). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et le subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration.

- **Isotherme de type «L» :**

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et le subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure 2b). Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation).

- **Isotherme de type «H» :**

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure 2c). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [14].

- **Isotherme de type «S» :**

La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure 2d). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surfaces d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [15,16], ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative, dans

laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat [17].

### **III.4.1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :**

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption, qui sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbats sur des adsorbants.

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles, les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et l'équation D-R. Ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant et l'élément adsorbé.

#### **Modèle de Langmuir :**

Langmuir [18] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. L'équation de Langmuir est fondée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ; Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit [19] :

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $q_{eq}$  est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;  $q_{max}$ , la capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;  $K_L$ , la constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>) et  $C_{eq}$ , la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

Les valeurs de  $K_L$  et  $q_{max}$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de  $(1/q_e) = f(1/C_e)$ .

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable" [20,21]. Le facteur de séparation,  $R$  est défini par l'équation suivante [22]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

$C_0$  est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg/L) et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible  $R_L = 0$ .

**Modèle de Freundlich :**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [23,24], repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents,
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique (Eq.4) de Freundlich est aisément linéarisable (Eq. 5) [25,26]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

$K_F$  (L/g) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

Le graphe décrivant  $(\log q_e) = f(\log C_e)$  donne une droite de pente  $1/n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$ . Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre  $n$  dans l'équation (Eq.4) de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/polluant : Pour  $n > 1$ , l'adsorption est quantitativement plus importante et pour  $n < 1$  elle est plus faible [27].

**Modèle de Temkin :**

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [28,29]. Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante [30,31] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A C_e) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Eq. 7})$$

Où

$B = (RT/b)$ ,  $q_e$  (mg/g) et  $C_e$  (mg/l), sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre,  $T$  (K) est la température absolue et  $R$  la constante des gaz parfaits : 8.314 (J/mol K).

La constante  $B$  est liée à la chaleur d'adsorption [32,33]. Plusieurs auteurs [34], proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ .

**Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) :**

Dubinin et Radushkevich (D-R) ont développé une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon [35,36]. En dérivant cette équation pour l'adsorption en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi  $\epsilon$  [37,38]. L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption [39]. L'équation de D-R. est :

$$q_e = q_{DR} \exp(-B \varepsilon^2) \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

Où  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{DR}$  est la quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbé dans des micropores du charbon,  $B$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption,  $C_e$  est la concentration d'équilibre en (mg/L) et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi.

Par conséquent, l'équation de D-R peut être utilisée pour estimer non seulement la capacité maximale d'adsorption, mais également une valeur moyenne unique d'énergie libre au système d'adsorbat. L'équation (Eq. 8) peut être linéarisée et exprimée comme suite :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B \varepsilon^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

Un graphe linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  donne les valeurs de  $q_{DR}$  et  $B$  à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

### **III.4.1.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois étapes limitantes sont généralement considérées dans la littérature:

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe).
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs (diffusion interne).
- La réaction d'adsorption elle-même.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc [40].

#### **Le modèle de Lagergren (modèle pseudo- cinétique d'ordre 1) :**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [41,42]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

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

$q_t$  ,  $q_e$  : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  et  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ ).

En appliquant les conditions limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , puis en intégrant l'équation (Eq. 11), nous obtenons :

$$\log ( q_e - q_t ) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. 12})$$

La constante de vitesse  $k_1$ , et la quantité d'équilibre d'adsorption,  $q_{th}$ , peuvent être obtenues, respectivement, à partir de la pente et de l'interception entre  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ).

#### **Le modèle de Ho et Mckay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2) :**

De nombreux auteurs ont également utilisé ce dernier modèle pour déterminer la cinétique de sorption de paracétamol en utilisant différents adsorbants [43,44] . Ce modèle [44,45] est représenté par la formule suivante :

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

$q_t$ ,  $q_e$  : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  et  $k$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ( $\text{g}.\text{mg}.\text{min}$ ).

En séparant les variables et en intégrant l'équation aux conditions limite,  $t=0$ ,  $q_t = 0$  et  $t=t$ ,  $q_t=q_t$  ; on obtient l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 14})$$

On peut déterminer les valeurs de  $k_2$  ,  $q_e$  , en traçant la courbe de  $t/q$  en fonction de  $t$ .

#### **Le modèle de Weber et Morris (modèle de diffusion inter particulaire) :**

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [46]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 15})$$

Où :

$K_{int}$ : la constante de la diffusion intra particule en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) ;

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg/g}$ ) ;

$C$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite ;

$t$  : temps ( $\text{min}$ ).

La constante  $k$  est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion intra-particule  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ) est déduit de la formule suivante [47]:

$$D = \frac{\pi}{8640} \left( \frac{dp.Ki}{q_e} \right)^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

$K_{int}$ : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min<sup>1/2</sup>) ;

$q_e$  : la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre ;

$d_p$  : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

#### **III.4.1.4 Thermodynamique d'adsorption et modélisation :**

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre, est la mesure essentielle de spontanéité [48] qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [49,50] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{Eq. 17})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme Enthalpique ( $\Delta H^{\circ}$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique ( $\Delta S^{\circ}$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (Eq. 17) associé à la relation de Vant'Hoff [51] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 18})$$

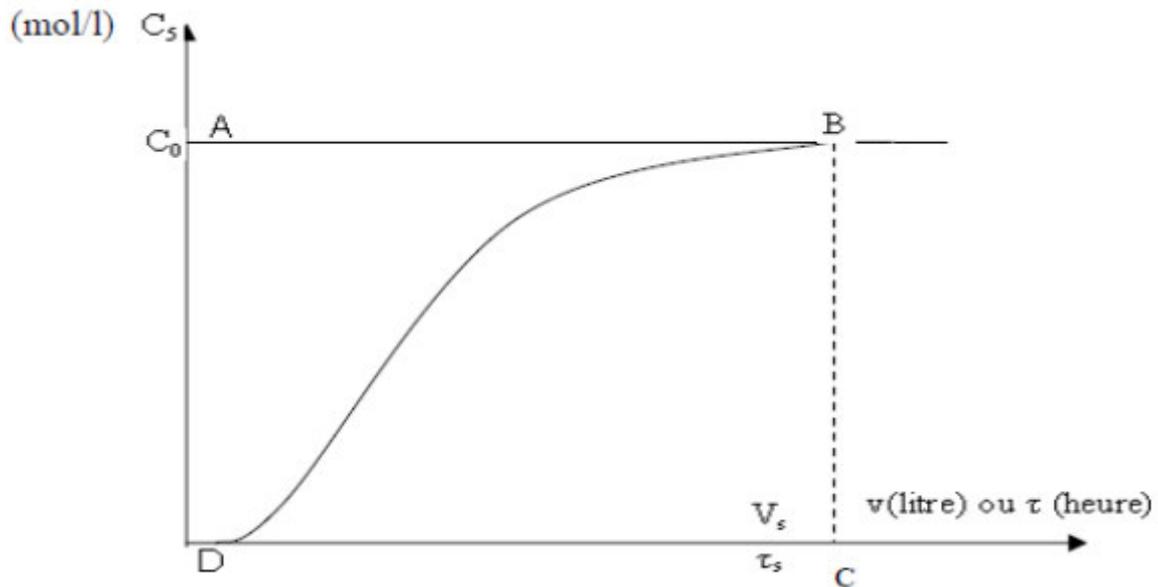
Qui nous a permet d'aboutir à l'équation [52] :

$$\ln K = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (\text{Eq. 19})$$

Où R (8.314 J / mol K) est la constante de gaz parfaits, T (K) est la température absolue, et K (L /g) est la constante d'équilibre thermodynamique standard. Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$  sont obtenus à partir de la courbe de Van't Hoff : ln (K) en fonction (1/T), estimées à partir des pentes et des intersections [53]. La gamme de la variation de l'énergie libre d'une physisorption est de -20 à 0 kJ/mol alors que celle d'une chimisorption est comprise entre (-80) et (-398) kJ/mol [54].

#### **III.4. 2 Etude de l'adsorption dynamique :**

Les essais d'adsorption en batch donnent des informations fondamentales liées à la performance d'adsorption de soluté sur un adsorbant donné , cependant, dans la plupart des unités de traitement des eaux usées industrielles, un mode de fonctionnement continu est préféré, de nombreux auteurs ont étudiés l'adsorption en conditions dynamiques. Pour cela l'adsorbat percole en continu à travers un lit de charbon actif, contenu soit dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire. En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de nombreux paramètres, telles que : la vitesse de percolation, les cinétiques de diffusion, adsorption-désorption, entre autres.



**Figure 3 :** Courbe de saturation ou percée.

Le temps de percée et de saturation, rendement d'adsorption (%), et la quantité d'adsorbant retenue sur l'adsorbant sont des paramètres pertinents qui peuvent être obtenus à partir de la courbe de percée comme suit:

- Temps de percée ( $t_p$ , min) est représenté comme le moment où la ration de concentration finale de l'effluent sur la concentration initiale de l'effluent atteint 0,001 ( $C_f / C_i = 0,001$ ).
- Temps de saturation ( $t_s$ , min) est pris en compte lorsque la concentration d'effluent reste proche de la concentration influente pendant une longue période, lorsque la ration de concentration finale de l'effluent sur la concentration initiale atteint 1 ( $C_f / C_i = 1$ ).
- La capacité d'absorption ( $q_{ads}$ , mg / g) est obtenue en divisant la quantité d'adsorbant adsorbée ( $m_{ads}$ ) par la masse de l'adsorbant ( $m$ ) par la relation suivante [55-57]:

$$q_{ads} = \frac{m_{ads}}{m} \quad (\text{Eq. 20})$$

Où la quantité totale de l'adsorbant adsorbée dans la colonne ( $m$ , mg) est calculée à partir de la surface au-dessus de la courbe de percée multipliée par le débit ( $D_p$ , L/ min).

$$m_{ads} = D_p \cdot \int_0^{t_p} (C_0 - C) \cdot dt \quad (\text{Eq. 21})$$

Où

$D_p$  : Débit de percolation (l/h).

$C_0$  : Concentration du soluté en amont du lit de charbon (mg/l).

### **Modèle De Thomas :**

Divers modèles mathématiques simples ont été développés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption à travers une colonne à lit fixe en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir: la hauteur de lit, le débit d'alimentation, la concentration initiale et le pH de la solution à traiter. L'un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les conditions de flux continu est le modèle de Thomas, qui est un modèle simple et largement utilisé par plusieurs chercheurs [58,59] pour l'adsorption des composés organiques,

inorganiques [60]. Le modèle de Thomas, qui suppose une cinétique de sorption-désorption de Langmuir sans aucune dispersion axiale, est dérivé de l'hypothèse que la force motrice d'adsorption obéit à la cinétique de réaction réversible de second ordre [61]. Le modèle de Thomas suppose également un facteur de séparation constant mais il est applicable aux isothermes favorables ou défavorables [62]. Le modèle Thomas a la forme suivante [63] :

$$\left(\frac{C_0}{C}\right) = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{D} (q_0 \cdot M - C_0 \cdot V_{eff})\right) \quad (\text{Eq. 22})$$

(Eq. 22) peut être exprimé sous forme linéaire :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot M}{D} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (\text{Eq. 23})$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/l).

$C$  : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg/l)

$M$  : Masse du l'adsorbant (g).

$K_{Th}$  : Constant de Thomas (l/mg. h).

$q_0$  : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg/g).

$D$  : Débit d'alimentation en solution de la colonne (l/h).

$t$  : Temps de percée relative à la concentration  $C$  en sortie de la colonne (h).

En traçant la courbe en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes  $K_{th}$  et  $q_0$

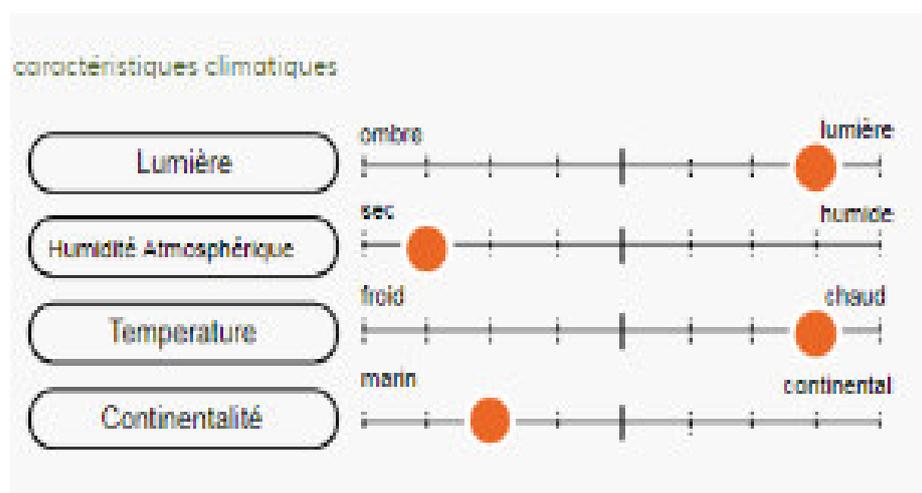
### **III.4. 3 Désorption :**

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat. La saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors : soit de le remplacer ou le traiter par l'un des procédés de désorption ou de régénération : régénération chimique [64] , le procédé électrochimique [65,66], le traitement thermique [67,68] , biologique [69] et la régénération micro-ondes [70,71] , pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif et pour but de la réutilisation dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption.

**IV-1-CHARDON:**

Les tiges mortes d'une plante sauvage, envahissante, et annuelle, très commune en Algérie et dans tout le Circumméditerranéen, ont constitué la matière première - renouvelable - pour la préparation du sorbant. Cette plante à port de chardons, pousse sur des lieux incultes, surtout argileux, et est couramment appelée Scolyme taché (Spotted golden thistle, en anglais). Le terme "Isri" désigne cette plante dans le langage courant au Maghreb; tandis que son nom scientifique est *Scolymus maculatus* L. La détermination du nom scientifique a été effectuée, sur la plante cueillie, en fleurs, par le Professeur Bouazza Mohammed du Département de botanique de la Faculté des sciences de la nature et de la vie, de l'Université de Tlemcen ; nous lui en savons beaucoup de gré.

Cette plante fait partie de la famille des Astéracées (ou Composées) caractérisées par un capitule (ensemble de fleurs sans pédoncule). Dans le cas de *Scolymus maculatus* L. les capitules sessiles ou subsessiles, sont tous terminaux, jaunes et involuqués par trois à cinq bractées supplémentaires à très longues épines rigides. Cette plante peut atteindre, voire dépasser 1 m (selon la pluviométrie) : les tiges épineuses sont rameuses et glabres avec deux à quatre ailes (formées par la décurrence des feuilles). Tiges, feuilles et bractées sont pourvues d'une marge cartilagineuse et blanche (Quézel et Santa, 1963)\*. Le Scolyme taché est en fleurs au mois de mai, juin, (voire juillet) et se dessèche ensuite. Notre attention a été attirée par la persistance remarquable des tiges desséchées aux abords des routes, constituant de véritables haies infranchissables.

**CARACTERISTIQUE CLIMATIQUE :**

**Figure 4:** caractéristiques climatiques de chardon.

CARACTERISTIQUES DE SOL :



Figure 5: Caractéristique de sol de chardon.



-6-

-7-

Figure 6-7 : Chardon.

**IV-2-JUJUBIER :****2-1-DENOMINATIONS INTERNATIONALES [72] :**

Français : Jujubier sauvage, jujubier de Berbérie, lotus des anciens, jujubier des Lotophages

Anglais : African jujube, Lote fruit, Lotus tree, lotus jujube, wild jujube

Allemand : Wilde Jujube Portugais : Acufeifa-menor

Espagnol : Azufaifo africano, Azufaifo ibérico, Arto, Arto blanco, Espina de Cristo

Arabe : Zizouf فوزيز , sedra سدس , sidr سدس , sidr barri سدس يرب

Berbère (Maroc) : âmezmem

Étymologie : Zizyphus proviendrait de zizouf, nom arabe de Zizyphus lotus [73]. La transcription du terme Zizyphus est encore utilisée par certains auteurs [73]

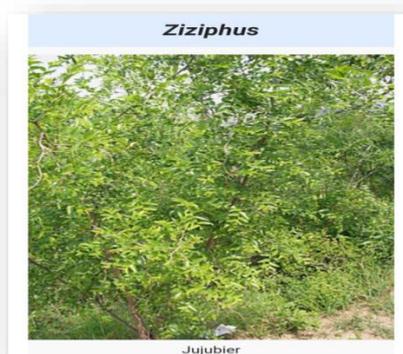
**2-2- DESCRIPTION ET REPARTITION GEOGRAPHIQUE DE ZIZYPHUS LOTUS (L) :****2-2-1-DESCRIPTION BOTANIQUE :**

Le jujubier est une plante frutescente de 1,3 à 2,2 m, très ramifiée (Fig. 1). Les rameaux sont recourbés vers le bas, flexueux, blanc grisâtre à épines par paires droites ou recourbées. Les feuilles sont petites, alternes, obtuses, crénelées, à trois nervures, glabres, faiblement rigides, de 7 à 9 mm de large et de 9 à 13 mm de long, à pétiole court.

Les fleurs sont solitaires ou groupées avec un seul pédicelle court ; à calice en forme d'entonnoir, pentamère ; à petite corolle à cinq pétales ; à cinq étamines épi pétales ; à deux styles courts. Les fruits sont des drupes sphériques dont les noyaux osseux biloculaires, petits et ronds sont recouverts d'une pulpe demi-charnue, très vite sèche, riche en sucre.



-8-



-9-

**Figure 8-9:** Jujubier.

**2-2-2-SITUATION BOTANIQUE :**

La situation botanique de l'espèce *Zizyphus lotus* figure dans le Tableau 1.

**Tableau 1.** Situation botanique de l'espèce *Zizyphus lotus* (L.) Desf. [74,75].

<b>Règne :</b>	<b>Végétal :</b>
Embranchement	Magnoliophyta (= Phanérogames)
Sous-embranchement	Magnoliophytina (= Angiospermes)
Classe	Magnoliopsida (Dicotylédones)
Sous-classe	Rosidae Ordre Rhamnales
Famille	Rhamnaceae Tribu Zizyphae
Genre	<i>Zizyphus</i>
Espèce	<i>Zizyphus lotus</i> (L.) Desf.

**2-2-3-REPARTITION GEOGRAPHIQUE [76,77] :**

*Zizyphus lotus* (L.) est une espèce méditerranéenne avec une faible pénétration dans le Sahara septentrional : Maroc, Algérie, Tunisie, Libye. Elle réapparaît ensuite au Yémen, dans l'île de Socotra, au Moyen-Orient : en Palestine, en Syrie, en Turquie et à Chypre. On la retrouve enfin en Grèce, en Sicile et en Espagne méridionale. En Tunisie, le jujubier est très abondant dans les régions du Centre où il constitue le scrub (brousse, broussailles élevées) à jujubier. On le trouve également au nord de la Dorsale tunisienne, dans la vallée de la Medjerda. La limite sud de l'aire géographique de *Zizyphus lotus* longe le flanc occidental des monts de Matmata jusqu'à la frontière libyenne.

## V. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS :

### INTRODUCTION :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique due aux interactions entre les particules de l'interfaçage fluide et solides. Elle est utilisée dans les nombreux procédés tels que l'épuration et dépollution. Nos expériences consistent à étudier l'adsorption des métaux lourds (plomb, cuivre et chrome) sur deux adsorbants naturels ; chardon et jujubier suivi des applications sur des rejets réels.

### V.1. PREPARATION PHYSIQUE DES ADSORBANTS

Tout au long de ce travail, nous allons faire des essais sur des échantillons du chardon et jujubier préparés de la façon suivante :

- la préparation des adsorbants (chardon et jujubier) pour l'adsorption des métaux consiste habituellement en un lavage à l'eau, suivi d'un séchage à l'étuve (105C°), suivi d'un broyage et un tamisage à l'air ambiant.

### V.2. CARACTERISATION DES ADSORBANTS :

#### V.2.1 Analyse physico-chimique :

##### V-2-1-a- Granulométrie :

Les différentes granulométries des échantillons sont déterminées par l'utilisation d'un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différents, la granulométrie des particules est comprise entre 250 et 1000 $\mu$ m.



Figure 10 : Poudre de chardon et jujubier.

**V.2-1-b- Taux d'humidité :**

C'est le rapport, qui exprime en pourcentage le poids de l'eau contenu dans l'adsorbant, au poids même matériau sec.

**Mode opératoire :**

On pèse 4g d'adsorbants (chardon et jujubier) qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit ( $p_1$ ) le poids du creuset contenant la masse initiale. On place ensuite l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant 16h jusqu'à un poids stable. On pèse de nouveau l'échantillon, soit ( $p_2$ ) poids du creuset contenant la masse sèche.

Le taux d'humidité :

$$H (\%) = [(p_1 - p_2) / (p_2 - p_0)]$$

$P_0(g)$  : poids du creuset vide

$P_1(g)$  : poids du creuset contenant la masse initiale

$P_2(g)$  : poids du creuset contenant la masse sèche

**V.2-1-c- Détermination de la perte au feu (PAF) :**

C'est une méthode qui permet de déterminer la matière organique par incinération (perte au feu ou perte par calcination).

**Mode opératoire :**

On prend une prise d'essai de 2g dans un creuset en céramique de l'échantillon sèche chardon et jujubier) soit  $m_1$

Introduction dans un four à moufle, augmenter progressivement la température à 550°C et la maintenir pendant 3 heures jusqu'à ce que son poids reste constant.

Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis le laisser refroidir pendant 1h et peser  $m_2$ .

La valeur de la perte au feu est donnée la relation suivante :

$$PAF = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100$$

**V.2-1-d- Le taux de cendre :**

Le taux de cendres est déduit par calcul car la relation de base montre que le pourcentage de la matière organique et le taux de cendres compose 100% du produit départ.

$$\text{Le taux de cendre (\%)} = 100\% - \% \text{ MO}$$

**MO** : la matière organique

**V.2-1-e- Mesure de pH :**

Le pH est une notion qui permet de façon commode de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution

**Mode opératoire :**

Dans un bécher on met une masse d'adsorbant 2g (chardon et jujubier), à la quelle on ajoute de l'eau distillée 50ml. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 1h puis refroidissement. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH mètre.



Figure 11 : pH mètre.

### V.2.2. SPECTROMETRIE D'ADSORPTION ATOMIQUE :

La spectrométrie d'adsorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'éléments et leurs sont spécifiques.

La mesurées effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de flamme permet de calculer la concentration  $C$  de l'élément considéré à l'aide de la loi de béer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C$$

Avec :

$A$  :  $-\ln(I_0/I)$  l'absorbance de la flamme ;

$I_0$  : l'intensité du faisceau émis ;

$I$  : l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ;

$\epsilon$  ( $L \cdot mol \cdot cm^{-1}$ ) : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément ;

$I$  (cm) : la longueur de la flamme traversée.

La quantité  $A \cdot I$  est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde sélectionnées avant chaque série de mesure.

**Dispositif expérimental :**

L'analyse de la cupule de grande de chêne par la spectrométrie d'adsorption atomique a été effectuée à l'aide d'un appareil de type <<ZEENIT 700>>, logiciel <<WIN A.A.S VER 3.17>> composés d'une lampe à cathode creuse (enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse constituée d'élément à doser) servant de source lumineuse, d'un dispositif d'acquisition des données. Le bruleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant.

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur ou elle est transformée en aérosol (dispersion colloïdale de goutte de liquide dans un gaz) cet aérosol pénètre dans le bruleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus. Atomisée, puis ionisée sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haut énergie en absorbant la lumière émise par la source.

Le photo-détecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et traitement électrique permet la lecture de l'absorbance  $A$  et le calcul de la concentration  $C$ . Un étalonnage spécifique à l'élément choisi effectué avant chaque série de mesure de concentration de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe  $A=f(c)$  est une droite.



**Figure 12:** Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA. ZEENIT700).

**V.2.3. ANALYSE STRUCTURELLE PAR SPECTROSCOPIE IR :**

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'adsorption (ou la réflexion) par l'échantillon de rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 nm. La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2.5-25µm).

Les adsorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules ; il induit la résonance, des transitions entre niveaux de vibration, on peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (e.g. C=C ; C=O ; C-O) présente une adsorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge.

Celui-ci représente graphiquement, en fonction de longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, avec et sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance **T**, peut être remplacé par l'absorbance, **A=log (1/T)**, paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$  ou Kaysers) longueur d'onde et nombre d'onde sont liés par la formule :

$$\nu (\text{cm}^{-1})=1/\lambda (\text{cm})$$

#### **V.2.4. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X (FX) :**

##### **a). principe d'analyse :**

L'échantillon brut à l'état naturel, réduit en poudre est mélangé à du tétra borate de lithium, puis il est fondu à  $120\text{C}^{\circ}$  afin d'obtenir un verre transparent homogène (perle boratée). Si l'échantillon ne s'y perd pas, il est préparé sous forme de pastille.

Un programme d'analyse est établi par type d'échantillon et par domaine de concentration, incluant l'échantillon chimique à doser. La perle, ou 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

##### **b). condition d'analyse :**

- Spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) broker-axes : SRS 3400 anode en rhodium.
- Logiciel pour traitement des données : spectral 3000 A L.
- Concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (KV-Ma cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

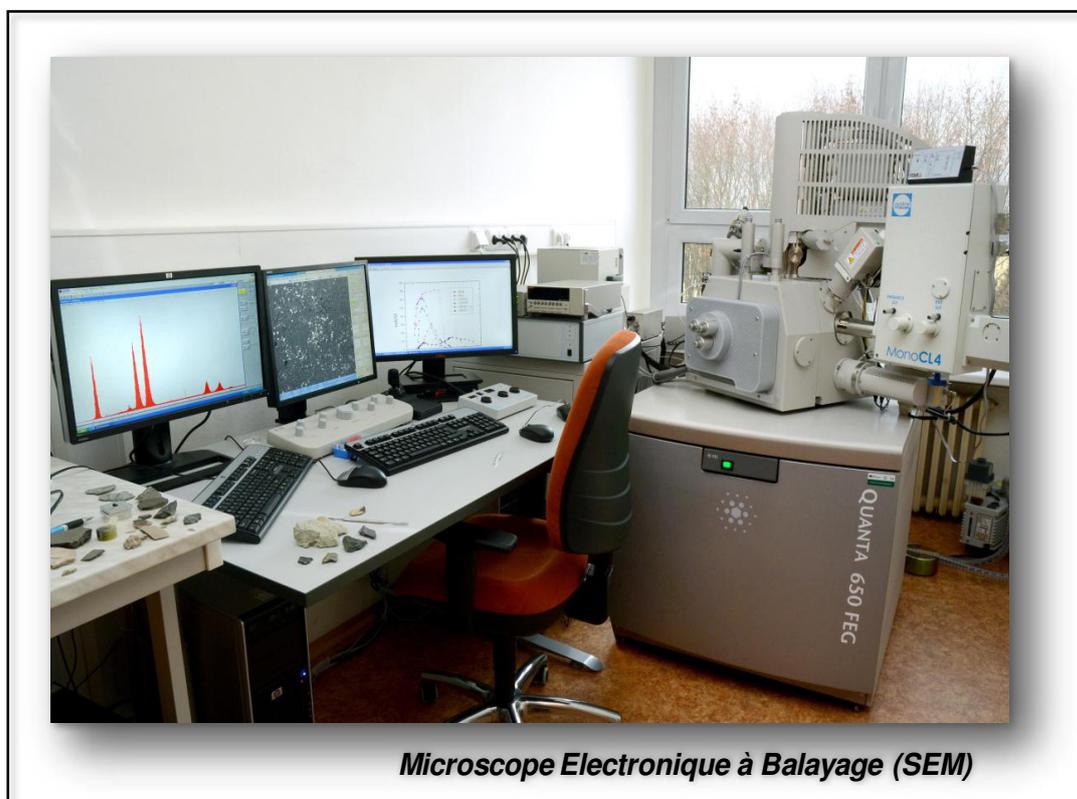
#### **V.2.5. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :**

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta produit des images agrandies d'une variété d'échantillon, atteignant des grossissements  $1.000.000\times$ , créant des images de haute résolution dans un format numérique. Cet outil analytique et numérique important est

largement utilisé, fournit une profondeur de champ exceptionnelle, permet une préparation d'échantillon minimal et de combiner la technique avec la microanalyse.

Le Quanta 650(FEI) a 3 modes de fonctionnement du vide pour visualiser les différents types d'échantillons. Le **High Vacuum** est le mode d'exploitation conventionnel associé à tous les microscopes électroniques analytiques. Les deux autres modes d'application sont le **LowVacuum** et **ESEM**. Dans ces modes la colonne est sous High Vacuum et la chambre échantillon est dans une gamme de la pression de 0.1 à 40 Torr. L'un et l'autre mode peut utiliser de la vapeur d'eau à partir d'un réservoir d'eau, ou un gaz auxiliaire qui est fourni par l'utilisateur, et connecté à une entrée de gaz prévue dans ce but.

L'observation de matières dégazantes ou se chargeant fortement peut être faite en utilisant l'un de ces modes sans avoir besoin de **métalliser** l'échantillon, ce qui est commun en mode **High Vacuum**.



**Figure 13:** Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650).

#### **V.2.6. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE LA MASSE GCMS :**

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle utilise, comme indique son nom une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire solide.

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de la colonne par l'intermédiaire d'une micro-seringue dans l'injecteur (il permet d'introduire ce liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne). L'injecteur est traversé par le gaz

porteur (dans notre cas l'Hélium) et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon, il faut que la chambre d'injection ait un volume aussi petit que possible, pour limiter les volumes morts du chromatographe.

Ensuite, une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés appelés solutés. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur.

Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne, il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

Les molécules qui sortent séparées de la colonne chromatographique, pénètrent, entraînées par le gaz vecteur, dans l'analyseur de masse. Dans un spectromètre de masse, elles atteignent d'abord la chambre d'ionisation, où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons, le plus souvent d'une énergie de 70 eV (électron volt). Les molécules acquièrent alors une charge (elles deviennent des ions), ainsi qu'un excédent d'énergie. Sous l'action de l'énergie qui leur a été fournie, les ions se fragmentent, c'est à dire que les molécules se coupent en plus petits morceaux. Ces coupures, ainsi que les fragments créés, dépendent bien sûr de la structure moléculaire d'origine. Les ions sont extraits de la source, passent par des lentilles, avant de pénétrer dans l'analyseur de masse. Le rôle de l'analyseur de masse est de trier ces fragments, en fonction de leur masse et de la charge qu'ils portent. Les ions sont ensuite extraits triés de l'analyseur, convertis en électrons sur la dynode et le signal est enfin amplifié sur le multiplicateur d'électrons. Le spectre de masse obtenu est un diagramme présentant sur l'axe horizontal le rapport masse sur charge des fragments et sur l'axe vertical l'intensité du signal.



**Figure 14:** Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de la masse

- **Contrôle de la propriété d'adsorption d'hydrocarbures des plants chardon et jujubier.**

Le but d'analyses est d'estimer le critère d'absorption des polluants hydrocarbonés de deux plantes.

La manipulation consiste à provoquer une contamination par contacte directe de la poudre de deux plants avec un polluant (dans notre cas c'est un pétrole brute).

En premier lieux, une extraction par Soxhlet des deux plantes finement broyées a été réalisée. Les même plantes ont été met en contacte avec un pétrole brute pendant 12 heures. Ils ont été par la suite extraits suivant la même méthode.

Les extraits récupérés ainsi que le pétrole sont ensuite analysés par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de la masse GCMS.

- **Extraction par Soxhlet :**

Une quantité initiale (environ de 200 mg) de la matière végétale sèche sous forme poudre est met dans une cartouche en cellulose (Durieux). Cette dernière est introduite dans un Soxhlet placé entre un réfrigérant où circule de l'eau et un ballon en verre rempli au 200 ml de normale-hexane (solvant). Le n-hexane est utilisé vu sa sélectivité envers les huiles et les hydrocarbures.

A l'aide d'un chauffe ballon porté à une température de 70°C, le solvant s'évapore, les vapeurs pénètrent et saturent la cartouche arrivant au réfrigèrent ou ils vont se refroidir ; ils forment des goulettes qui tombent dans le Soxhlet et arrachent les huiles contenu dans les plantes.

Le niveau de la solution augmente et arrive au sommet de siphon où il sera déversé dans le ballon.

Plusieurs cycle d'extraction sont réalisés jusqu'à l'obtention d'une coloration transparente dans le Soxhlet, ça montre qu'il n'y a plus de matière à extraire.

La solution est ensuite introduite dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant, la quantité restante qui représente l'extrait de la plante est récupérée.

Les deux plantes polluées ont subies le même protocole d'extraction.



**Figure 15** : Extraction par Soxhlet.

VI.1. CARACTERISATIONS DES CHARBONS PREPARES :

VI.1.1. Analyse des éléments métalliques par la Micro fluorescence à rayons X :

- L'analyse de ces échantillons est purement semi quantitative et elle est réalisée sur pastille de l'échantillon naturel.
- Les concentrations du Chlore (Cl) et du Brome (Br) portées sur le tableau des résultats d'analyse sont juste à titre indicatif, elles ne rentrent pas dans le calcul total de la somme vu qu'elles sont déjà incluses dans la perte au feu (PAF).  
Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau 2

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

% éléments chimiques																												
Désignation	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO	ClO	ZnO	Rb <sub>2</sub> O	SiO	ZrO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	BaO	PbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Br	PAF	TOTAL	
Chardon	1,18	0,64	0,16	0,80	0,49	0,93	2,07	1,89	0,0047	0,0029	0,0300	<0,001	<0,001	0,0007	0,0015	0,0015	<0,001	0,0034	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	7,60	0,03	91,78	99,98
Jujubier	0,02	0,20	0,04	0,09	0,14	0,15	0,52	1,19	<0,001	0,0066	0,0100	<0,001	<0,001	0,0006	0,0016	0,0014	<0,001	0,0014	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,18	<0,01	97,63	100,00

**Interprétation :**

Le résultat montre des niveaux variables de Macro et de micro-éléments essentiels.

Les concentrations et les intensités des pics des oxydes ont été mesurées pour chaque matériau formulé. L'analyse de nos résultats a révélé que les teneurs en Cl, CaO et K<sub>2</sub>O... étaient plus élevées dans tous les matériaux formulés. Et les teneurs des autres éléments ont été trouvés à des concentrations plus faibles. L'analyse élémentaire des composés est essentielle pour d'autres applications.

Dans la présente étude, nous avons déterminé les teneurs en éléments des adsorbants par fluorescence X (FRX) puisque les performances analytiques de la méthode se sont avérées efficaces et robustes.

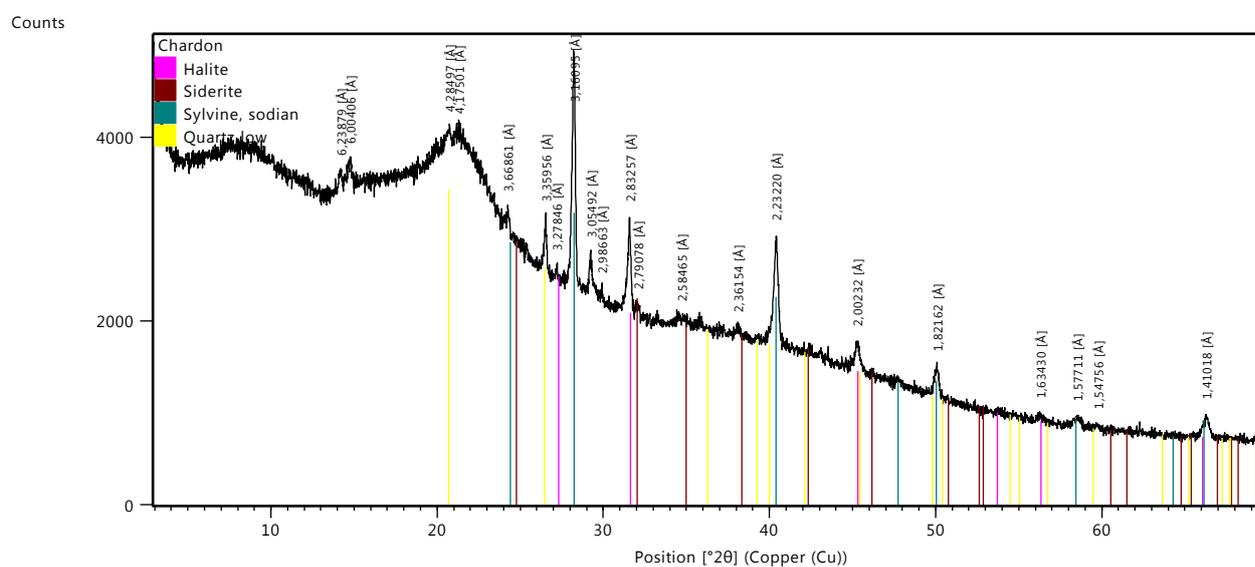
A l'issue des résultats de l'analyse chimique on peut conclure que la composition chimique de « chardon » et de « jujubier » est très similaire et elle est constituée essentiellement d'une grande partie organique qui est représentée par la perte au feu (PAF). Quant au reste des éléments chimiques qui sont inclus dans la partie minérale, ceux-ci sont en faible concentration ou à l'état de traces.

**VI.1.2. Analyse minéralogique par diffractométrie de rayons X**

Les résultats de l'analyse minéralogique par diffractométrie de rayons X des échantillons de plantes sont consignés dans la figures ci-après :

➤ **Chardon**

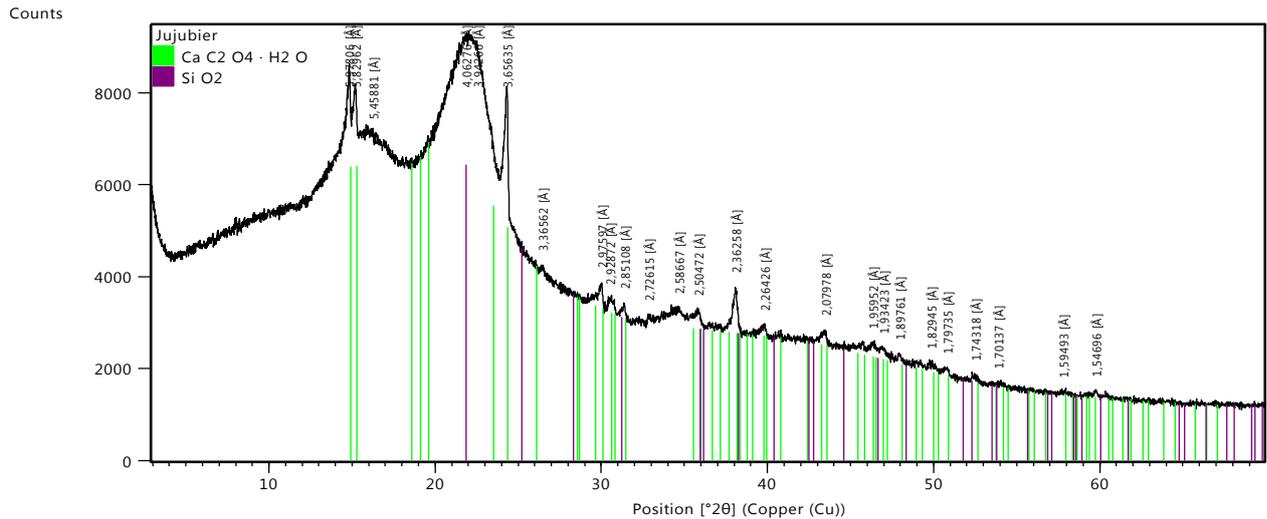
- Phase Amorphe (organique)
- Oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$
- Sylvine  $\text{KCl}$
- Halite  $\text{NaCl}$
- Sidérite  $\text{Fe CO}_3$



**Figure 16** : Diffractogramme de l'échantillon de chardon.

➤ **Jubier**

- Phase Amorphe
- Oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$
- $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{Ca O}_5$



**Figure 17 :** Diffractogramme de l'échantillon jujubier.

### **Interprétation :**

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique.

### **VI.1.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)**

Les principaux composants de chardon et de jujubier sont hémicellulose, la cellulose et la lignine. Les spectres FTIR de chardon (figure 18) et de jujubier (figure 19) sont caractérisés par une bande principale correspond aux groupes de OH et NH avec des vibrations de valence à  $3999\text{--}3443\text{ cm}^{-1}$  [79], les bandes spectrales autour de  $2924\text{ à }2856\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de valence asymétrique de C-H/OH et C-H de CHO [80].

La bande  $1746.1\text{ à }1710.7\text{ cm}^{-1}$  indique la présence du groupement C=O des lactones [81], aussi le pic autour de  $1493.2\text{ – }1429.7\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison C-H, C=O amide et N-H et la bande  $1386\text{ à }1267\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la fonction OH et NO<sub>2</sub>. La bande  $1111\text{ et }1049\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des liaisons d'élongation C-OH alcool primaire et C-N [82].

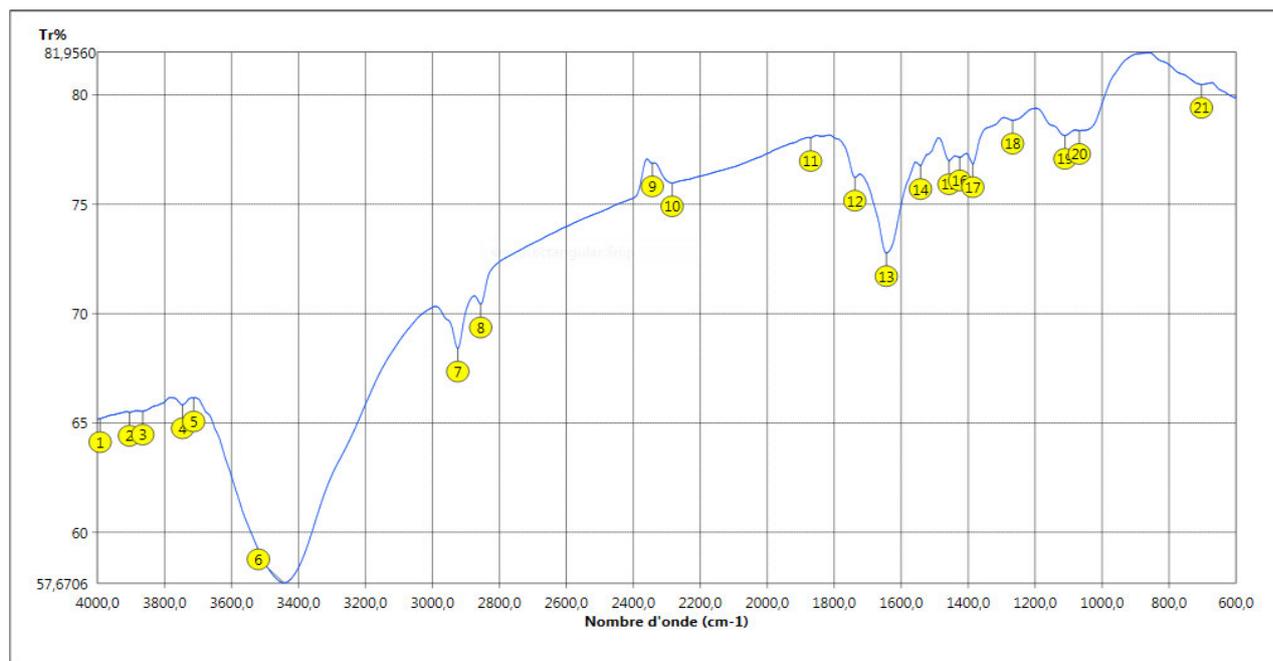


Figure 18 : Spectre de FTIR de chardon.

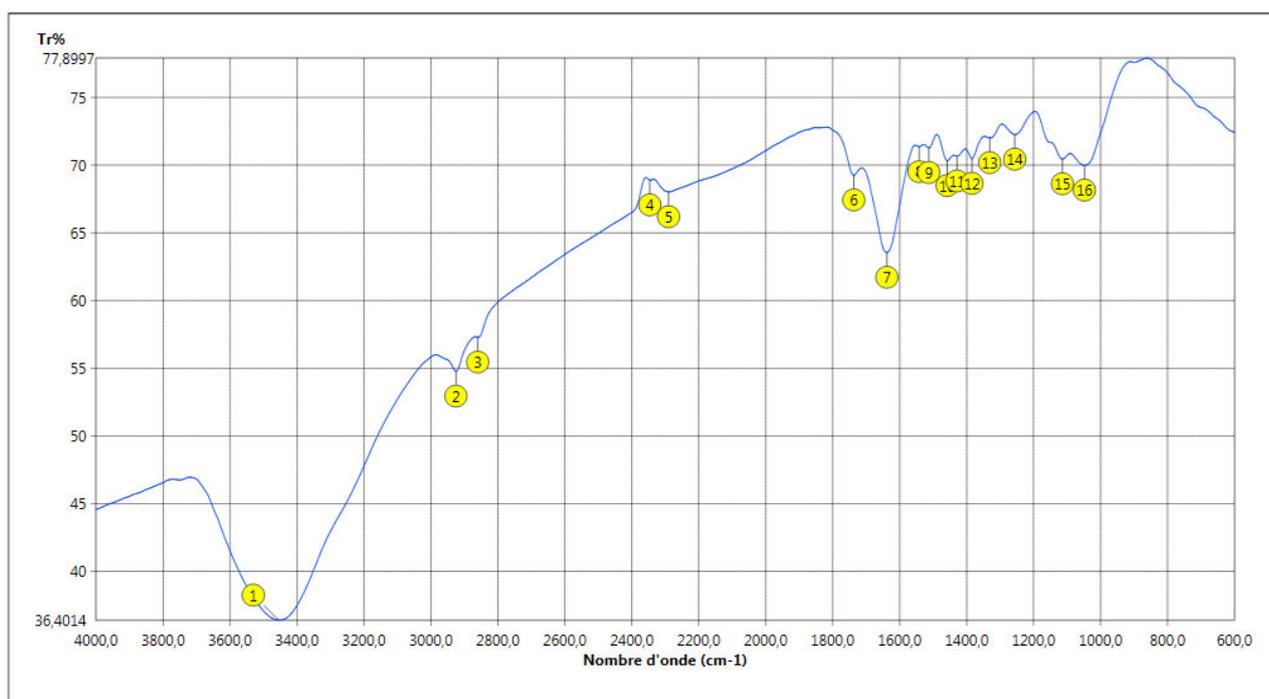
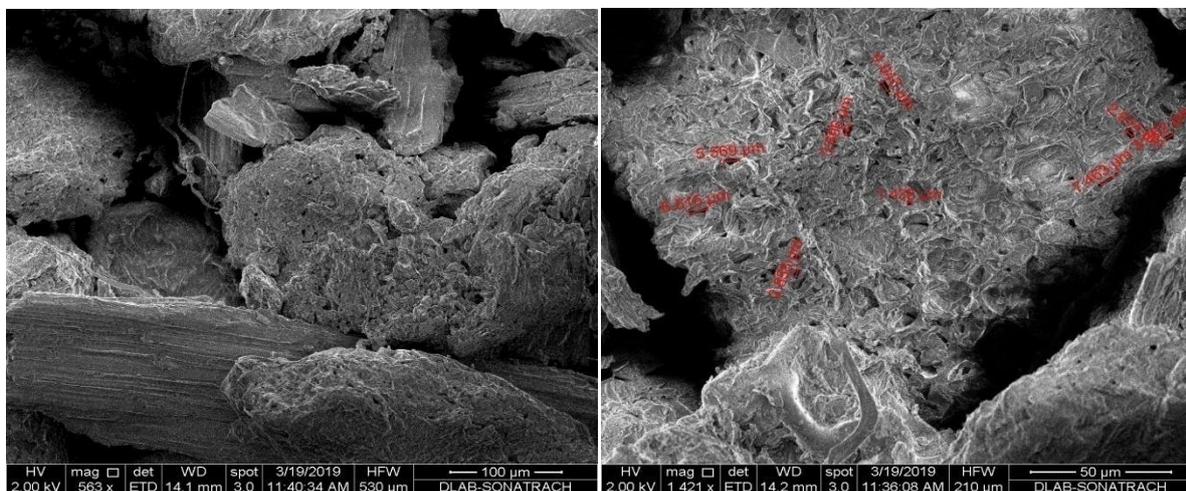


Figure 19 : Spectre de FTIR de jububier.

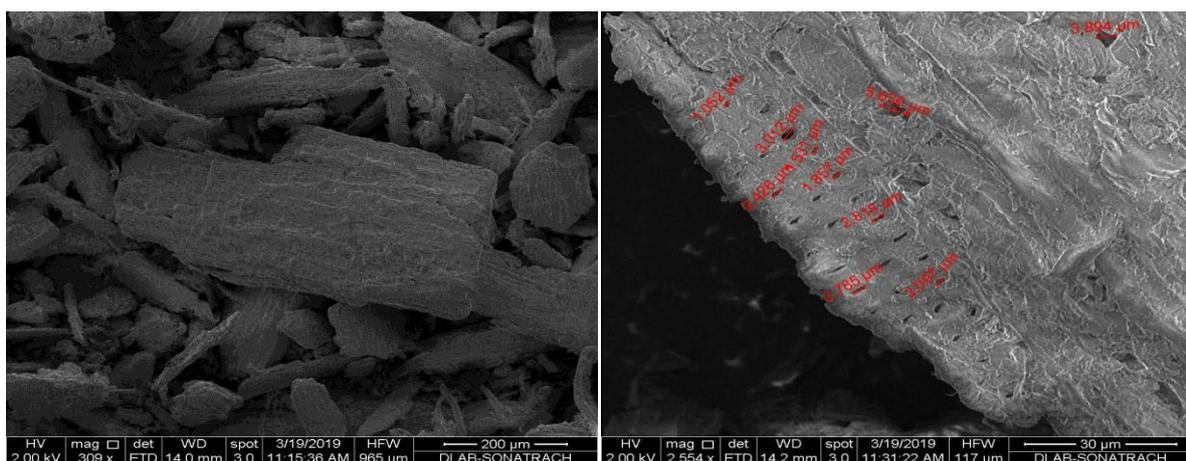
#### VI.1.4. Analyse élémentaire et structure morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

Dans la présente étude, le MEB est utilisé pour évaluer les changements morphologiques dans les surfaces de l'adsorbant et l'adsorption de l'adsorbat. Le balayage microscopique effectué sur les différents adsorbants préparés est représenté sur les figures (20 et 21).

On remarque une morphologie superficielle poreuse pour les deux adsorbants, la porosité de la surface doit être considérée comme un facteur d'augmentation de la surface de contact. En outre, ces pores diminuent la résistance à la diffusion et facilitent le transfert de masse à la surface interne. La texture de surface et de la porosité de chardon a présenté une structure poreuse, des trous et des petites ouvertures sur la surface avec un certain nombre de pores plus grands que ceux observés pour le jujubier qui présente peu de pores avec une certaine hétérogénéité superficielle.

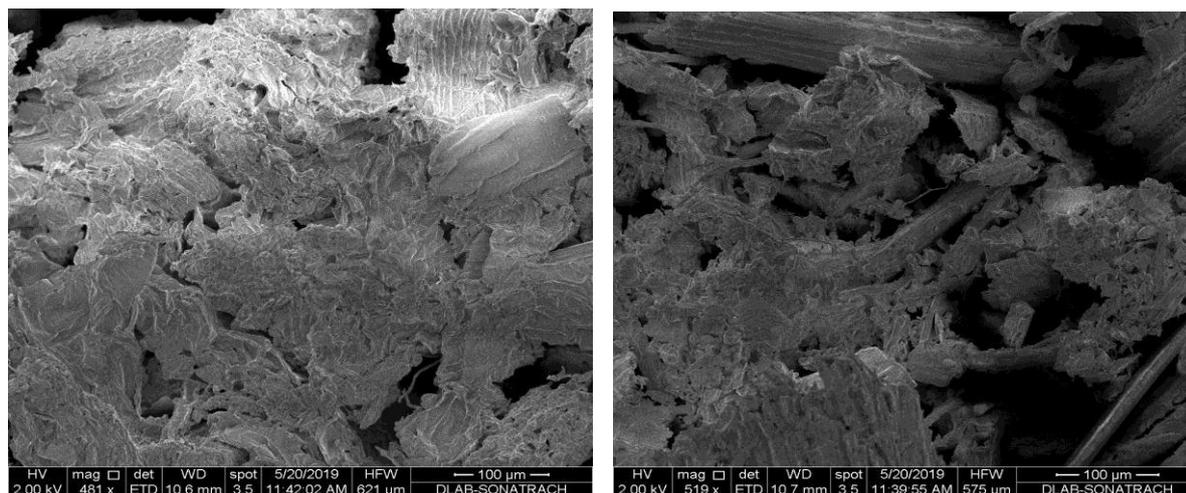


**Figure 20 :** Images MEB de chardon avant adsorption



**Figure 21 :** images MEB de jujubier avant adsorption

Après adsorption (figure 22), On voit clairement que les pores et les surfaces de l'adsorbant ont été recouverts et sont devenus un peu lisses par l'adsorbat.



**Figure 22 :** Images MEB de chardon et de jujubier après adsorption respectivement

### VI.1.5. Taux de cendre, PAF, et taux d'humidité :

**Tableau 3 :** Taux d'humidité, PAF, et taux de cendre

Adsorbant	H%	PAF	C%
CHARDON	7,229	83,52	16.48
JUJUBIER	8,499	95,86	4.14

Selon les résultats obtenus on constate que le jujubier est plus riche en matières organiques que le chardon avec une différence de 1% d'humidité. En outre le chardon est aussi riche en éléments minéraux exprimés par le taux de cendre important par rapport au jujubier. Et ce est du à la nature, la composition et la texture des deux adsorbants.

### VI.1.6. ANALYSE PAR GCMS :

Les deux échantillons préparés sont extraites par Soxhlet.

#### ➤ Etude par GCMS des extraits récupérés :

Les deux extraits récupérés sont ensuite analysés par la GCMS :

##### • Extrait de chardon :

Les pics qui représentent chaque un des constituant de l'extrait sont apparus dans un chromatogramme (figure 23) dans son propres temps de rétention. Les pics qui ont une abondance relativement élevé sont regroupés dans le tableau ci- dessous.

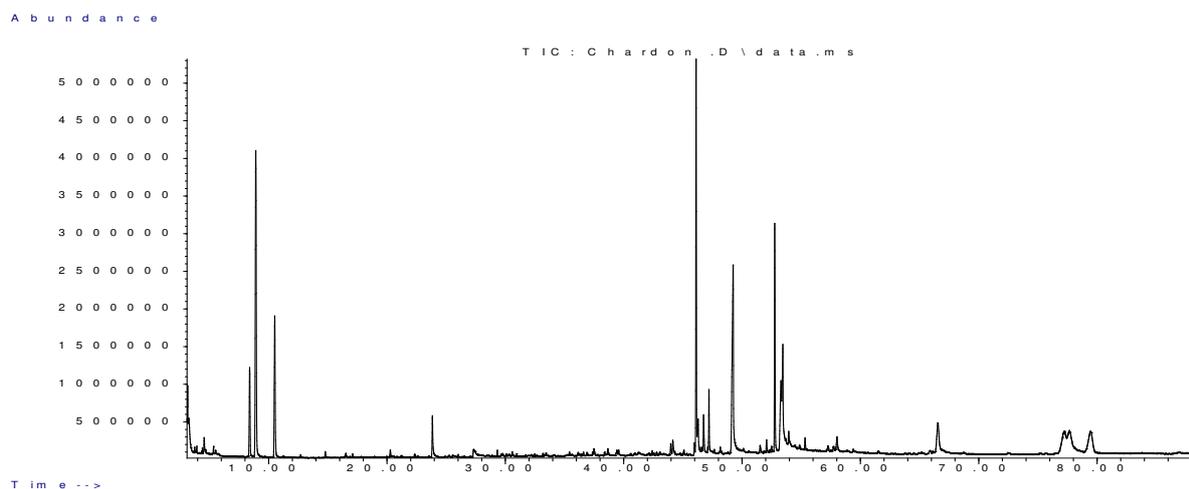
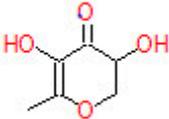
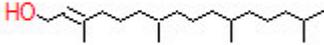
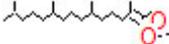
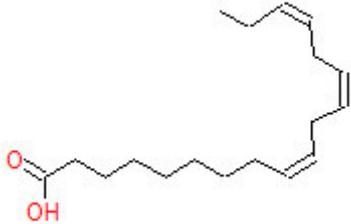
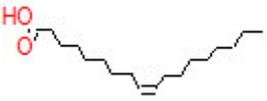


Figure 23: Chromatogramme de l'extrait de chardon avant la contamination.

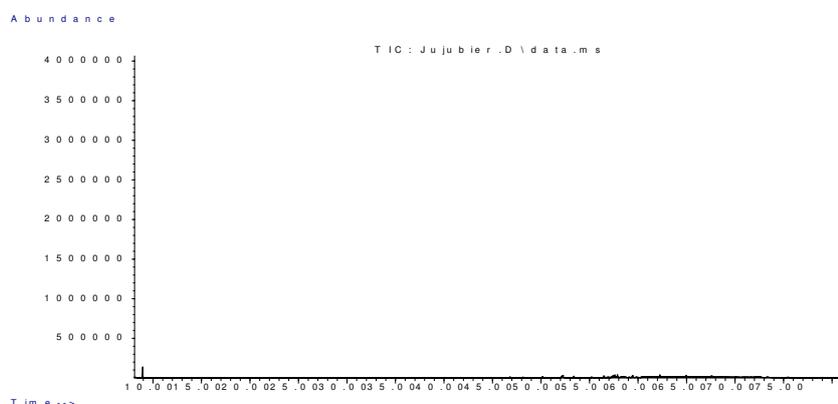
Tableau 04 : Interprétation de chromatogramme de l'extrait de chardon.

Les Constituents	Le temps de rétention (mn)	La structure chimique
Pyranone	23.87	
Neophytadiene	46.15	
Phytol	46.77	
Phytol Acetate	47.19	
n-hexadecanoïque acide	49.18	

Linolic acid	53.46	
Oleic acid	53.79	
Glycerol $\beta$ -palmitate	66.61	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>

- **Extrais de jujubier :**

Dans le chromatogramme obtenu (figure), aucune distribution des molécules n'a été observée, ceci peut être dû au solvant utilisé (n-hexane) qui n'est pas approprié aux huiles essentielles de jujubier. Et comme le but de l'étude, c'est le contrôle de propriété d'absorption de la plante ; il n'a pas été aussi nécessaire d'avoir la composition chimique.



**Figure 24 :** Chromatogramme de l'extrait de jujubier avant la contamination.

## VI.2. Etude de la capacité d'adsorption des adsorbants obtenus

Après la caractérisation des adsorbants, il est intéressant de mettre en œuvre leurs performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires industrielles à savoir les métaux lourds. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux métaux lourds suivants : le plomb (**Pb**) et le chrome (**Cr**) et le cuivre (**Cu**), qui seront éliminés ou adsorbés par deux adsorbants naturels distincts obtenu à partir des tiges de jujubier et chardon.

### VI.2.1. Effet des paramètres d'adsorption :

Pour cette étude nous avons étudié l'influence de plusieurs variables opératoires: masse de l'adsorbant, temps de contact, pH, température et concentration initiale du soluté, pour chaque métal lourd étudié et sur chaque adsorbant utilisé.

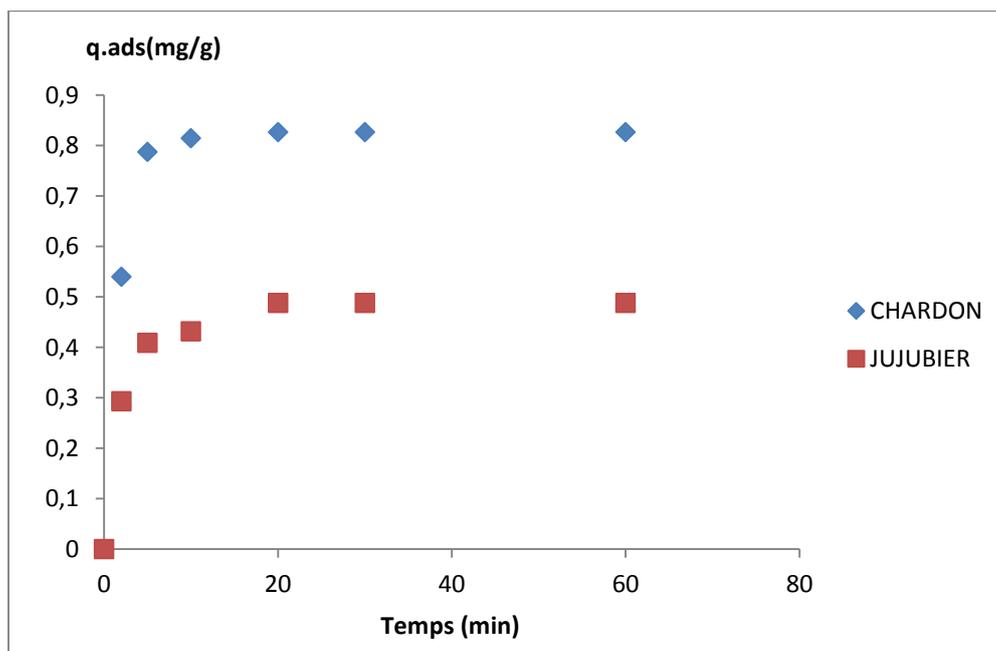
#### VI.2.1.1. LE CHROME :

##### A- Effet de temps de contact :

Le suivi de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre qui est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant.

La figure N° 25 présente l'effet du temps de contact de chaque adsorbant sur la capacité d'adsorption du chrome. Où nous avons fixé les conditions opératoires ainsi :

- Concentration initial de chrome : 10mg/l.
- Masse d'adsorbant : 0.2g pour 20ml de solution de chrome.
- pH : 2.7
- Température : ambiante 20°C ( $\pm 2$ ).
- Vitesse d'agitation : 400Tr/mn.



**Figure 25 :** Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption du chrome ([Cr]<sub>0</sub> = 10mg/l, pH = 2.7, T = 20°C ( $\pm 2$ )).

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du Chrome par deux adsorbants naturels ; jujubier et chardon et qui a permis de mettre en évidence deux zones:

**La première zone :** révèle une adsorption rapide et maximale au bout des premières 20 minutes, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des différents adsorbants.

**Dans la deuxième zone,** entre 20 minutes jusqu'à 60 minutes, l'adsorption est devenue plus lente jusqu'à saturation des sites, ce qui explique la diminution de la surface de contact après

occupation de la majorité des sites actifs. Cette partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption des solutés est maximale. Ce qui donne lieu à un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption d'où les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes, les sites se sont couverts avec les ions métalliques [83].

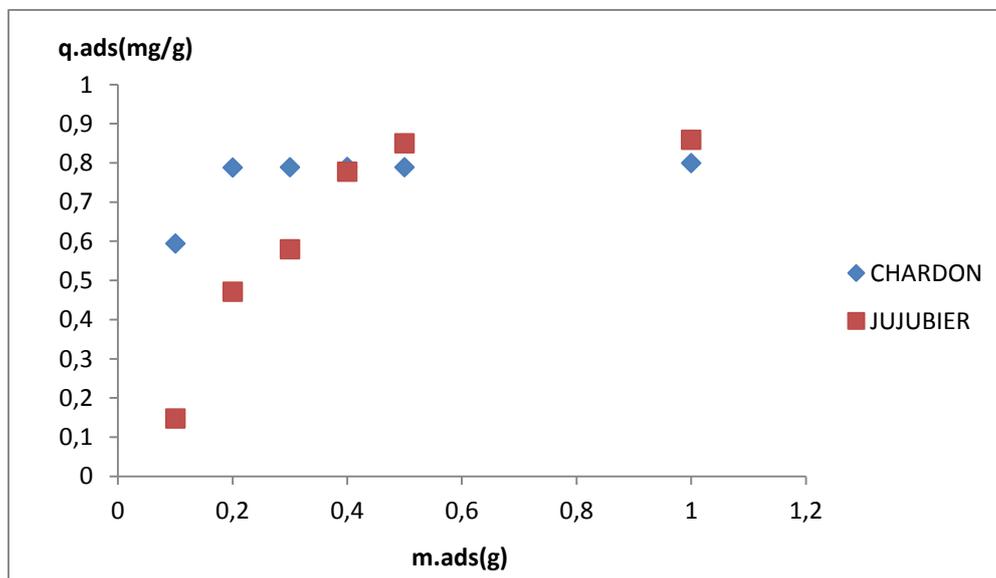
D'après les résultats obtenus, il apparaît que le chardon a une amélioration sur la capacité d'adsorption du chrome, que le jujubier [84], dans ses travaux, et dans les conditions suivantes ;  $m=0,2$  g,  $C_i=20\text{mg/l}$ ,  $W= 350$  tr/min,  $\text{pH}= 5.6$  et  $T= 20^\circ\text{C}$ , en utilisant deux adsorbants différents ; Grignons d'olive et noyau de datte , a constaté une adsorption du chrome est rapide à 60 minutes avec des taux d'adsorption de l'ordre de 86,64% et 70,34% pour par les Grignons d'Olive et les Noyau de Datte respectivement. Cependant l'équilibre est atteint au bout de 120 min de contact quel que soit le type d'adsorbant.

### B- Effet de la masse d'adsorbant :

Dans le but d'examiner l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons varié la quantité d'adsorbant, en gardant le volume de la solution de chrome constant (20ml).

Les conditions opératoires :

- Concentration initial de chrome : 10mg/l.
- pH : 2.7.
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ ).
- Vitesse d'agitation : 400 Tr/mn
- Temps de contact : 20minutes.



**Figure 26 :** Effet de la masse d'adsorbant ( $[\text{Cr}]_0 = 10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2.7$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ )  $t = 20\text{min}$ ).

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évaluation de la capacité d'adsorption du chrome avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à 0.2g pour le chardon, et 0.5g pour le jujubier, et dans le deuxième palier (quantité de chardon  $> 0.2\text{g}$ , quantité de jujubier  $> 0.5\text{g}$ ) nous remarquons une rétention fixe du chrome. Ce qui signifie que ces deux quantités donnent une meilleure adsorption du chrome sur les deux types d'adsorbants, car au delà de ces deux masses (quantités), la capacité d'adsorption

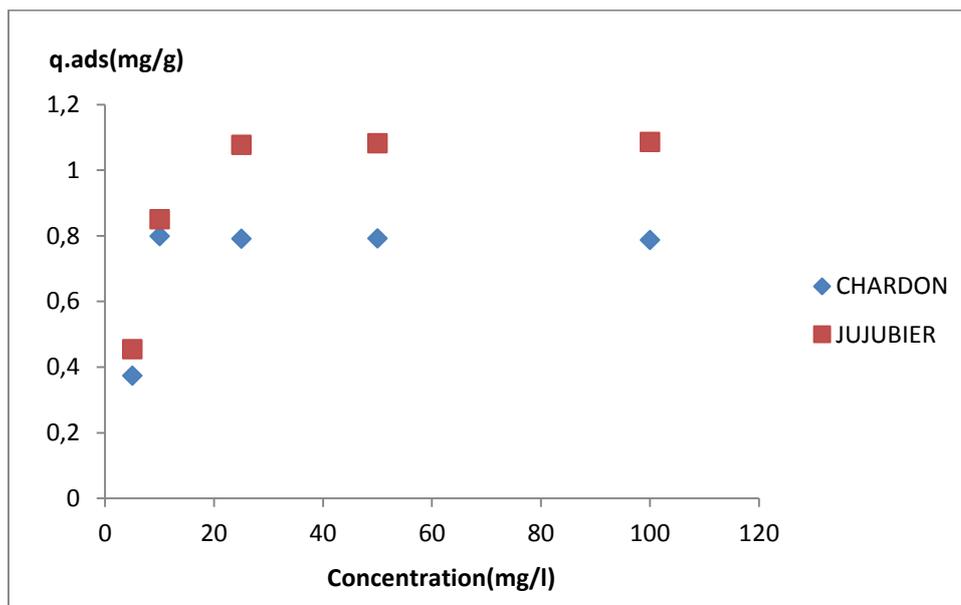
devient constante ce qui explique la rétention totale du chrome et que les nouvelles augmentations de la masse des adsorbants n'ont pas affecté la capacité d'adsorption.

### C- Effet de concentration initiale :

Pour atteindre les valeurs maximales de la capacité d'adsorption du chrome et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions du chrome. En variant les concentrations initiales du chrome de : 5mg/l ; 10mg/l ; 25mg/l ; 50mg/l ; et 100mg/l.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

- pH : 2.7.
- Température : ambiante 20°C ( $\pm 2$ ).
- Vitesse d'agitation : 400Tr/mn
- Temps de contact : 20minutes.
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.2g, jujubier 0.5g.



**Figure 27:** Effet de concentration initiales ( $m_{ch} = 0.2g$ ,  $m_{juj} = 0.5g$ ,  $pH = 2.7$ ,  $T = 20^{\circ}C$  ( $\pm 2$ ),  $t = 20min$ ).

Nous remarquons deux intervalles. Dans le premier intervalle, la capacité d'adsorption de chrome augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du chrome pour les deux adsorbants (chardon et jujubier), la capacité d'adsorption du chrome passe de 0.3741mg/g à 0.7993mg/g quand la concentration initiale du chrome passe de 5mg/l à 10mg/l (pour le chardon) ; et de 0.45423mg/g à 1.077mg/g quand la concentration initiale du chrome passe de 5mg/l à 25mg/l (pour le jujubier). Dans cette partie, l'adsorption est la plus rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur les deux adsorbants

chardon et jujubier, les taux d'élimination élevés dans les stades initiaux ont été également causés par une différence de concentration élevée entre la phase solide et la solution [85].

Dans le deuxième intervalle, nous remarquons un palier dû à la saturation des pores des adsorbants à partir de concentration initiale de 10 mg/l pour le chardon, et de 25 mg/l pour le jujubier.

A, Aldhaferi, et al, dans leurs études portées sur les grignons d'olive ont constaté que la diminution de l'adsorption peut également être attribuée au fait que les pores sont presque remplis. La résistance à la diffusion des molécules agrégées de chrome dans les charbons préparés commence à augmenter et réduit ainsi la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. [86]

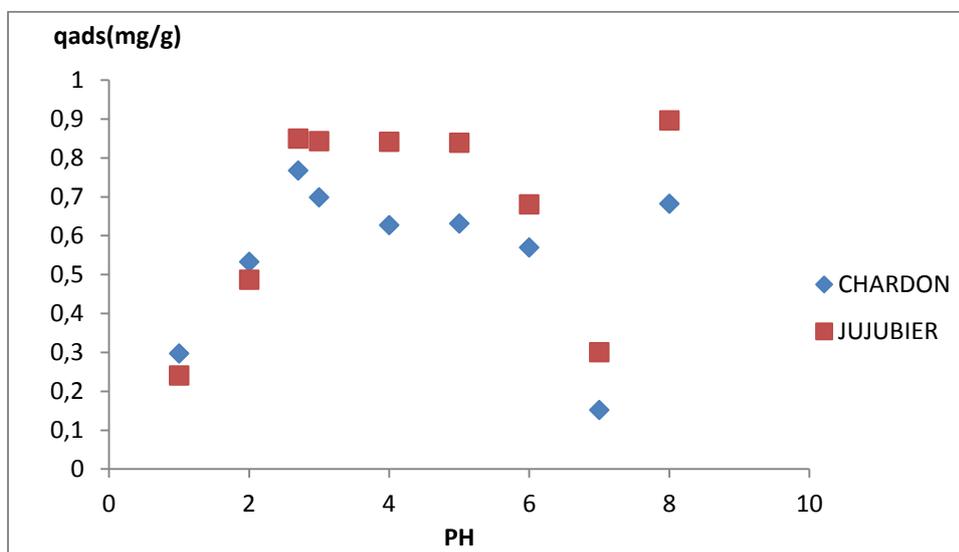
La capacité d'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du chrome jusqu'à la saturation des pores.

#### D- Effet de pH :

Afin d'étudier l'effet de PH sur la capacité d'adsorption du chrome, par l'utilisation des deux adsorbants (chardon et jujubier), nous avons mené une série d'expériences, avec des PH : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, et 8 sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale :  $[Cr]_0 = 10\text{mg/l}$ .
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C} (\pm 2)$ .
- Vitesse d'agitation : 400tr/mn
- Temps de contact : 20minutes.
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.2g, jujubier 0.5g.

Les résultats sont représentés sur la figure 28.



**Figure 28** : Effet de pH sur l'adsorption de chrome ( $m_{ch} = 0.2\text{g}$ ,  $m_{juj} = 0.5\text{g}$ ,  $T = 20^\circ\text{C} (\pm 2)$ ,  $t = 20\text{min}$ ).

Les allures de la figure N°28, montrent l'effet inhibiteur des pH acides sur la capacité de fixation du chrome par le chardon et le jujubier. Quand le  $\text{pH} < 2.7$ , les quantités de métal fixées par l'adsorbant augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un pH 2.7. Les capacités d'adsorption de chrome pour le PH varie de 1 à 2.7 sont : (0.2973, 0.7679) et (0.2412, 0.8499) pour le chardon et le jujubier respectivement.

Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs[87], ils ont constaté que l'ajout des ions  $\text{H}^+$  pour baisser le pH à des valeurs inférieures, provoque une augmentation de charge positives

(charge des ions  $H^+$  + charge de la surface de l'adsorbant) [88] et par conséquent favorise l'adsorption du chrome qui existe sous forme anionique dans ce domaine de pH.

Le même phénomène a été clairement observé par Achraf et al [89]. Dans le cas d'éliminations du chrome sur la petite [90], et par Ramos et al sur le charbon actif [91].

Les résultats montrent que le PH acide est favorable pour l'adsorption des ions de chrome. Ces résultats corroborent les travaux menés par Francesca pagnanelli et al [92] qui ont fait l'étude de l'adsorption des métaux sur déchet d'agriculture le grignon d'olive. Le taux ultime d'adsorption est atteint à pH réel de solution de chrome.

Quand le pH augmente ( $pH > 2.7$ ), l'adsorption des ions de chrome diminue. Ce qui peut être expliqué par la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent chargées négativement.

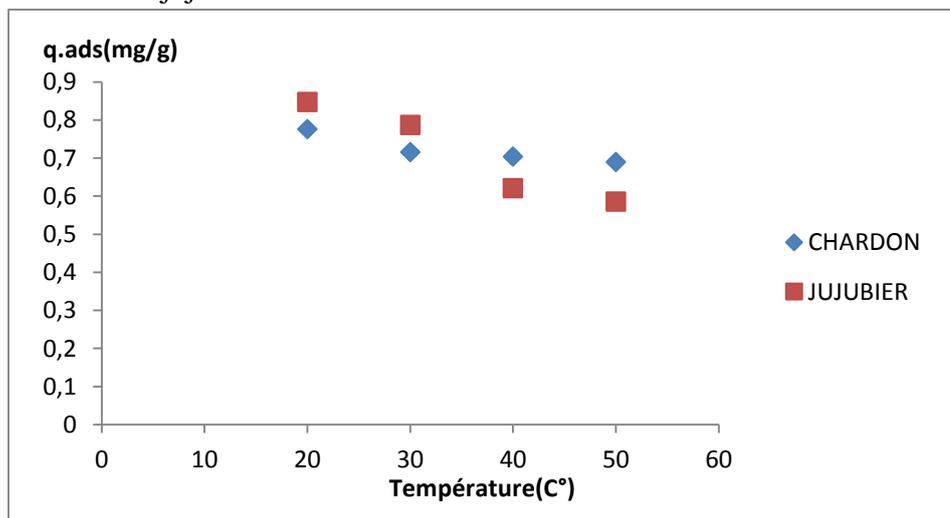
Aussi, on remarque, les deux adsorbants (chardon et jujubier), permet l'amélioration de leur capacité d'adsorption. La quantité adsorbée maximale est obtenue à un pH 2.7. Cette valeur est de 0.7679mg/g sur le chardon, et 0.8499mg/g sur le jujubier.

### E- Effet de température :

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation du chrome, par les deux adsorbants (chardon et jujubier), les expériences ont été réalisées à différentes températures 20°C, 30°C, 40°C, et 50°C) sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale :  $[Cr]_0 = 10\text{mg/l}$ .
- pH : 2.7.
- Vitesse d'agitation.
- Temps de contact : 20minutes.
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.2g, jujubier 0.5g.

La figure suivante, représente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome par le chardon et le jujubier.



**Figure 29 :** Effet de température sur la capacité d'adsorption du chrome ( $[Cr]_0 = 10\text{mg/l}$ ,  $pH = 2.7$ ,  $t = 20\text{min}$ ).

On remarque que, la capacité d'adsorption du chrome diminue avec l'augmentation de la température.

L'augmentation de la température défavorise la rétention du chrome.

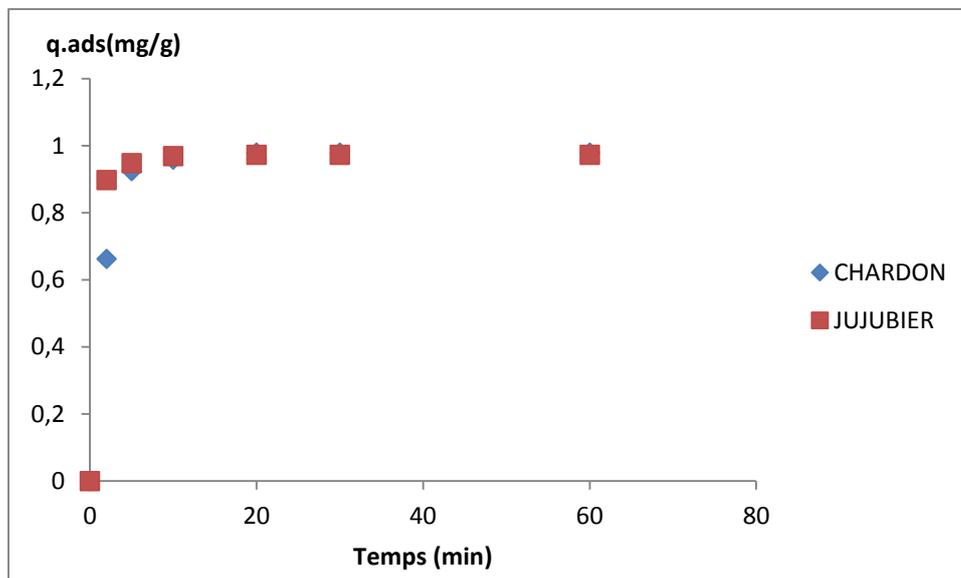
### VI.2.1.2. LE PLOMB :

#### A- Effet de temps de contact :

La figure N°30 présente l'effet du temps de contact de chaque adsorbant sur la capacité d'adsorption de plomb.

Les conditions opératoires sont :

- Concentration initial de plomb : 10mg/l.
- Masse d'adsorbant : 0.2g pour 20ml de solution de plomb.
- pH : 2.58
- Température : ambiante 20°C (±2).
- Vitesse d'agitation : 400tr/mn



**Figure30** : effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption de plomb ([Pb]<sub>0</sub>=10mg/l, pH = 2.58, T = 20°C (±2)).

A partir des résultats présentés sur la figure N°30, on observe deux phases, dont la première phase est croissante où l'adsorption du plomb sur les deux adsorbants (chardon et jujubier) est très rapide, le maximum de la quantité adsorbée est atteint après 20 minutes d'agitation pour le chardon, et après 10 minutes pour le jujubier, dans la deuxième phase de déclin ( $t > 20$  min pour chardon, et  $t > 10$  min pour jujubier) suivie d'un palier. Ce ci peut être expliqué au fait que l'équilibre d'adsorption est atteint à 20 minutes pour le chardon, et 10 minutes pour le jujubier, et donc la saturation des sites actifs de la surface d'adsorbant à ce stade.

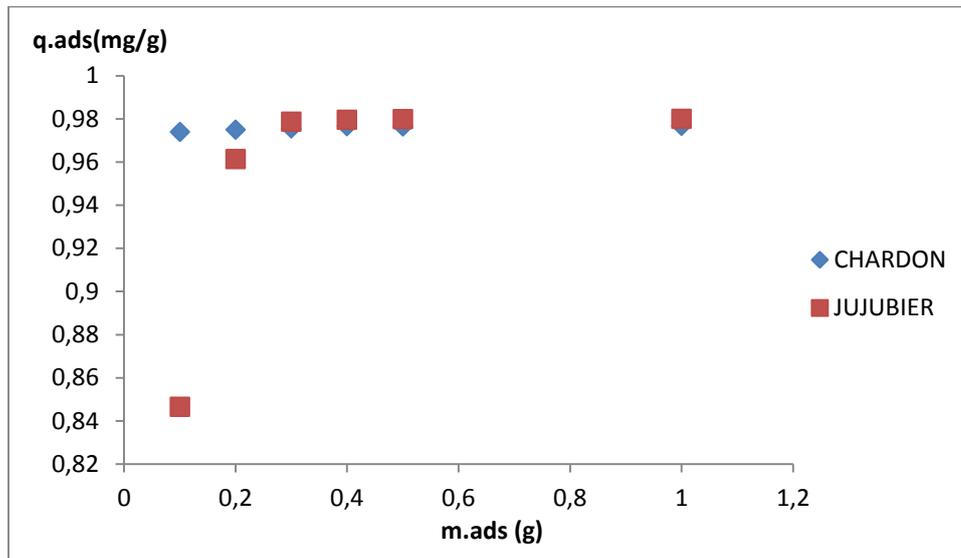
#### B- Effet de la masse d'adsorbant :

Dans le but d'examiner l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons varié la quantité d'adsorbant, en gardant le volume de la solution de plomb constant (20 ml).

Les conditions opératoires :

- Concentration initial de plomb : 10mg/l.
- pH : 2.58 (sans ajustement de pH).
- Température : ambiante 20°C (±2).

- Vitesse d'agitation.
- Temps de contact : 20minutes (pour le chardon), 10minutes (pour le jujubier).



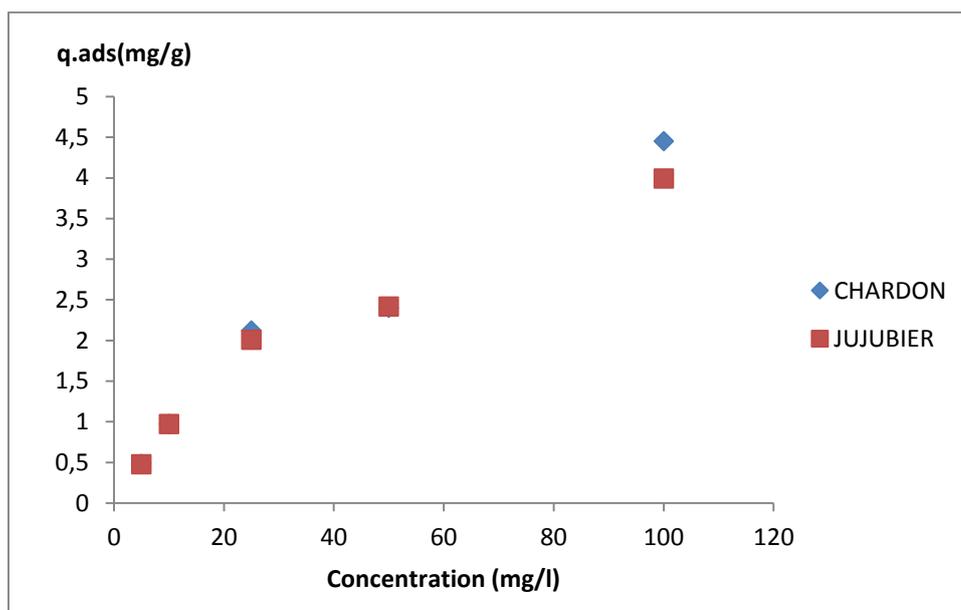
**Figure 31:** Effet de la masse d'adsorbant ( $[Pb]_0 = 10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2.58$ ,  $T = 20^\circ\text{C}(\pm 2)$   
 $t_{\text{CH}} = 20\text{min}$ ,  $t_{\text{JUJ}} = 10\text{min}$ ).

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évaluation de la capacité d'adsorption de plomb avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à 0.1g pour le chardon, et 0.3g pour le jujubier, et dans le deuxième (quantité de chardon  $> 0.1\text{g}$ , quantité de jujubier  $> 0.3\text{g}$ ) nous avons une fixe rétention du plomb.

### C- Effet de concentration :

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion de plomb sur la capacité d'adsorption de plomb sur deux adsorbants (chardon et jujubier, nous avons réalisé une panoplie d'essais, en variant la concentration initiale de plomb : 5mg/l ; 10mg/l ; 25mg/l ; 50mg/l ; et 100mg/l et en fixant les conditions opératoires suivantes :

- pH : 2.58.
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C} (\pm 2)$ .
- Vitesse d'agitation/400tr/mn
- Temps de contact : 20minutes (pour chardon), et 10minutes (pour le jujubier).
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.1g, jujubier 0.3g.



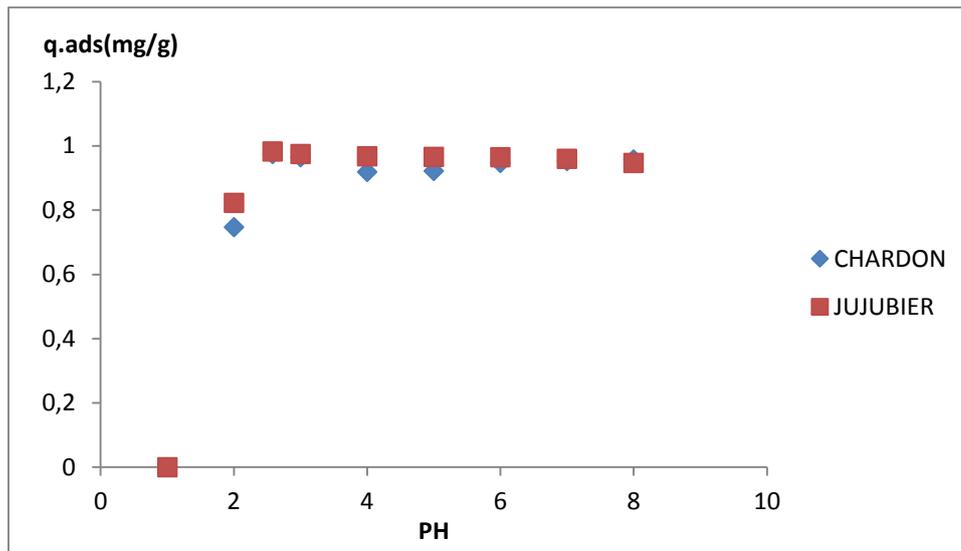
**Figure 32 :** Effet de concentration initiale ( $m_{ch} = 0.1g$ ,  $m_{juj} = 0.3g$ ,  $pH = 2.58$ ,  $T = 20^{\circ}C (\pm 2)$ ,  $t_{CH} = 20min$ ,  $t_{JUJ} = 10min$ ).

Nous remarquons que l'augmentation de la capacité d'adsorption de plomb est proportionnelle avec l'augmentation de la concentration initiale de plomb dans les deux adsorbants (chardon et jujubier).

#### D- Effet de pH :

Nous avons mené une série d'expériences, avec des pH : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, et 8 sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale :  $[Pb]_0 = 10mg/l...$
- Température : ambiante  $20^{\circ}C (\pm 2)$ .
- Vitesse d'agitation : 400Tr/mn
- Temps de contact : 20 minutes (pour chardon), et 10 minutes (pour le jujubier).
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.1g, jujubier 0.3g.



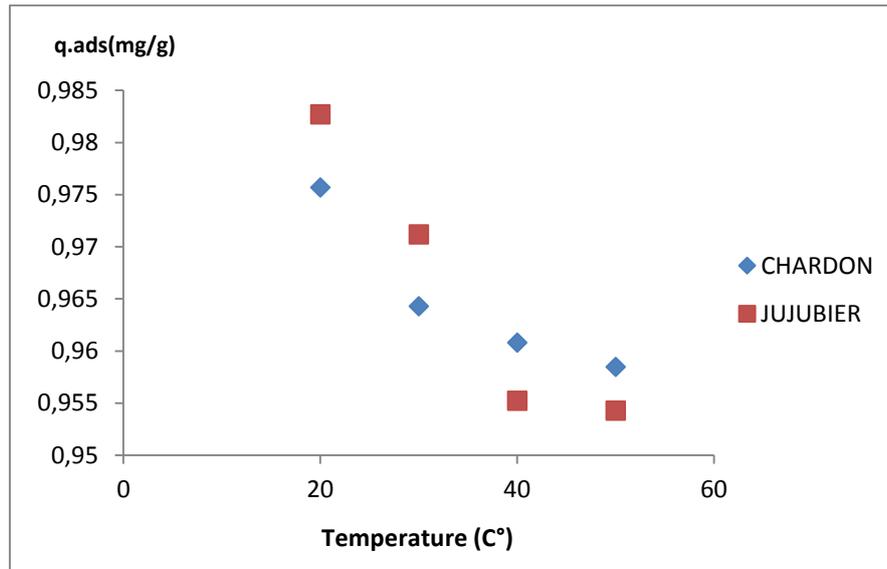
**Figure 33:** Effet de pH ( $[Pb] = 10\text{mg/l}$ ,  $m_{ch} = 0.1\text{g}$ ,  $m_{juj} = 0.3\text{g}$ ,  $T = 20^\circ\text{C} (\pm 2)$ ,  $t_{CH} = 20\text{min}$ ,  $t_{UJ} = 10\text{minutes}$ ).

Nous remarquons que la quantité de plomb adsorbée est proportionnelle avec l'augmentation du pH au niveau du premier pallier jusqu'à  $\text{pH} = 2,58$  (pH réel de la solution sans ajustement de pH) pour les deux différents adsorbants, à partir de cette valeur, nous remarquons l'apparition d'un palier stable, ce qui explique la limite d'adsorption du plomb se trouve à ce niveau de pH (pH d'équilibre).

#### **E- Effet de température :**

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation de plomb, par deux différents adsorbants (chardon et jujubier), nous avons réalisé différentes expériences à différentes températures : ( $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , et  $50^\circ\text{C}$ ) sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale :  $[Pb]_0 = 10\text{mg/l}$
- pH : 2.58 (sans ajustement de pH).
- Vitesse d'agitation : 400Tr/mn
- Temps de contact : 20minutes (pour chardon), 10minutes (pour jujubier).
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.1g, jujubier 0.3g.



**Figure 34 :** Effet de température ( $[Pb] = 10\text{mg/l}$ ,  $m_{ch} = 0.1\text{g}$ ,  $m_{juj} = 0.3\text{g}$ ,  $t_{CH}=20\text{min}$ ,  $t_{JUJ} = 10\text{minutes}$ ).

Nous remarquons que, la capacité d'adsorption de plomb diminue avec l'augmentation de la température. Donc on peut dire que l'augmentation de la température défavorise la rétention de plomb. Et que les meilleures températures pour la rétention du plomb doivent être inférieures à  $20\text{ C}^\circ$ .

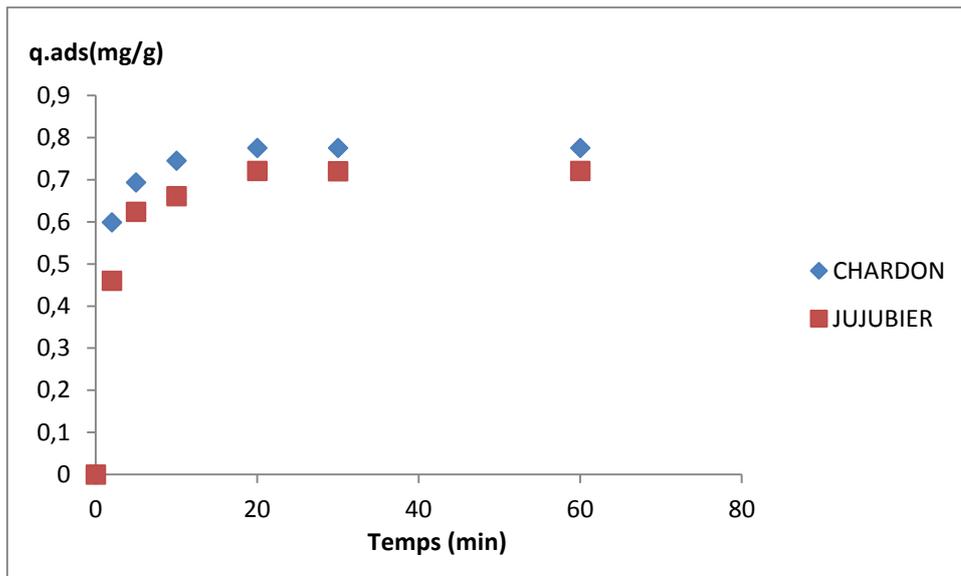
### VI.2.1.3.LE CUIVRE :

#### A- Effet de temps de contact :

Nous avons suivi la quantité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbée par unité de l'adsorbant durant une heure de contact.

Les essais de la cinétique ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initial de cuivre :  $10\text{mg/l}$ .
- Masse d'adsorbant :  $0.2\text{g}$  pour  $20\text{ml}$  de solution de cuivre.
- pH :  $2.46$  (sans ajustement de pH).
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ ).



**Figure 35 :** Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption du cuivre ( $[Cu]_0 = 10 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2.46$ ,  $T = 20^\circ\text{C} (\pm 2)$ ).

Selon les résultats présentés sur la figure N°35, nous avons constaté que l'adsorption des cations de  $\text{Cu}^{2+}$  sur les deux adsorbants (chardon et jujubier) est très rapide, elle atteint son maximum au bout de 20 mn. Plusieurs études confirment la rapidité et la nature physique des réactions d'adsorption de cuivre par les argiles [93], dont le maximum de la quantité adsorbée est atteint après 20 minutes d'agitation et de mise en contact. Au delà de 20 minutes, nous remarquons un palier, indiquant la limite d'adsorption.

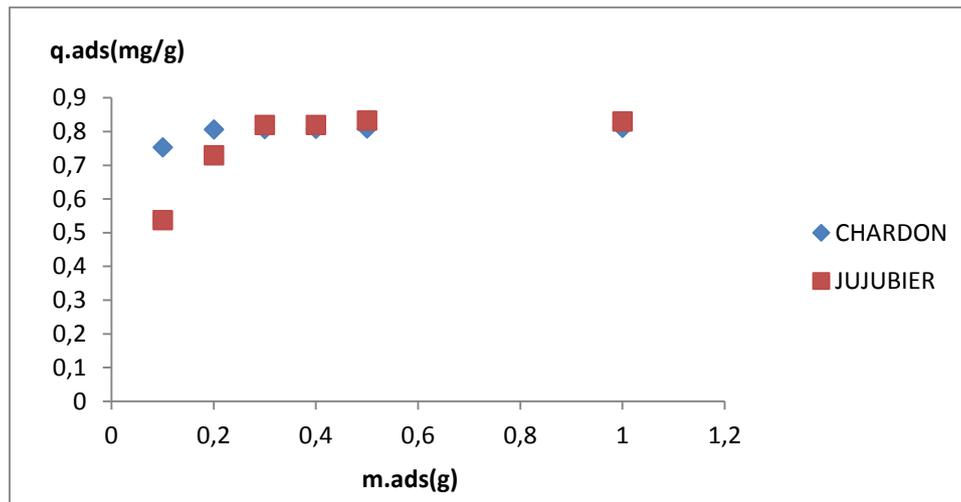
Ouakouak. Ak et al 2016. [94] dans leurs études, ont montré que la rétention de cuivre sur le CAP (charbon actif en poudre) et la Bb (bentonite sodique) est un phénomène réversible. Les rendements d'élimination de cuivre sont acceptables, et le maximum d'efficacité a été atteint après 4 heures pour le CAP et après 20 minutes en utilisant la Bb.

L'équilibre d'adsorption est atteint à 20 minutes pour les deux adsorbants, et donc la saturation des sites actifs de la surface d'adsorbant.

### **B- Effet de la masse d'adsorbant :**

Dans le but d'examiner l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons varié la quantité d'adsorbant, en gardant le volume de la solution de cuivre constant (20 ml), et nous avons fixé les conditions opératoires ainsi:

- Concentration initial de cuivre : 10mg/l.
- pH : 2.46.
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C} (\pm 2)$ .
- Vitesse d'agitation.
- Temps de contact : 20minutes.



**Figure 36 :** Effet de la masse d'adsorbant ( $[Cu]_0 = 10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2.46$ ,  $T = 20^\circ\text{C}(\pm 2)$ ,  $t = 20\text{min}$ ).

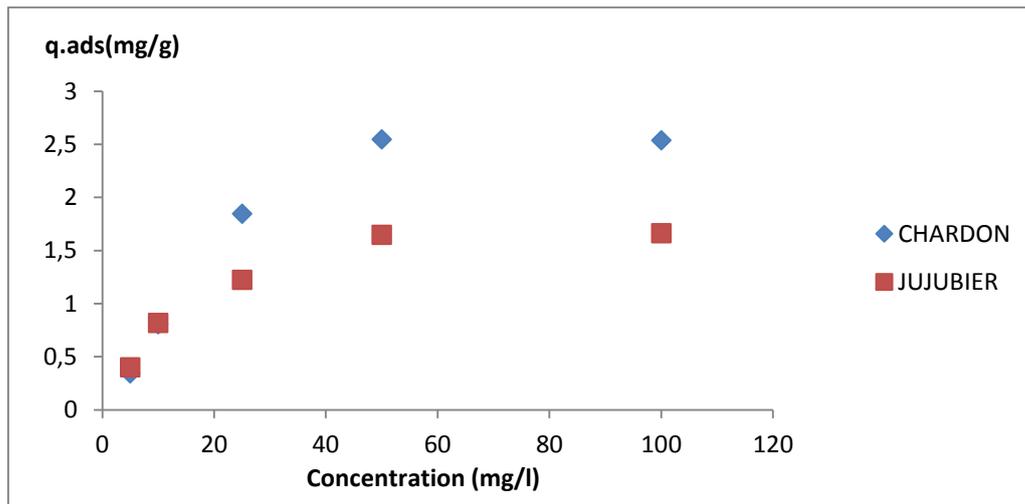
D'après la figure ci-dessus, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évaluation de la capacité d'adsorption du cuivre avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à 0.2g pour le chardon, et 0.3g pour le jujubier, et dans le deuxième (quantité de chardon  $> 0.2\text{g}$ , quantité de jujubier  $> 0.3\text{g}$ ) nous avons une fixe rétention du cuivre.

### C- Effet de la concentration :

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions du cuivre. En prenant en considération une gamme de concentrations initiales du cuivre à savoir : 5mg/l ; 10mg/l ; 25mg/l ; 50mg/l ; et 100mg/l.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

- pH : 2.46.
- Température : ambiante  $20^\circ\text{C} (\pm 2)$ .
- Vitesse d'agitation : 400tr/mn
- Temps de contact : 20minutes.
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.2g, jujubier 0.3g.



**Figure 37** : Effet de concentration initiales ( $m_{ch} = 0.2g$ ,  $m_{juj} = 0.3g$ ,  $pH = 2.46$ ,  $T = 20^{\circ}C (\pm 2)$ ,  $t = 20min$ ).

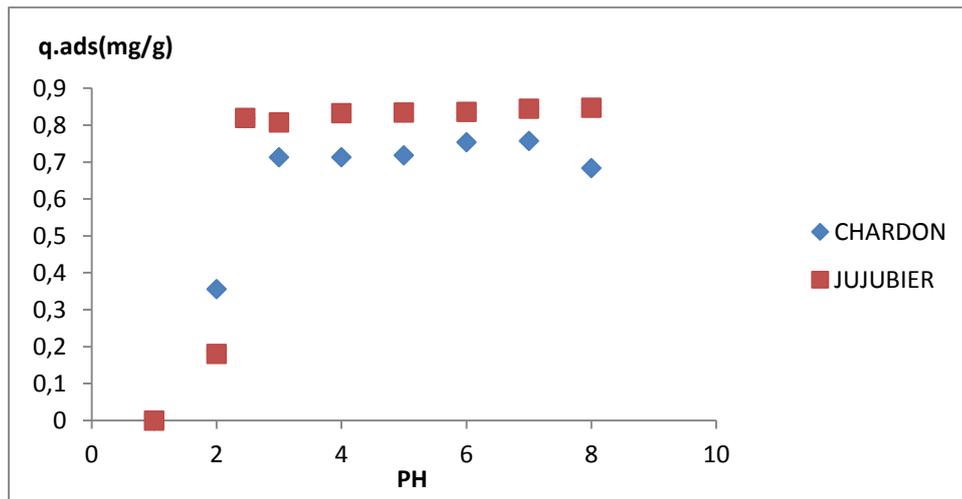
Nous remarquons, la capacité d'adsorption de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre pour les deux adsorbants (chardon et jujubier), la capacité d'adsorption du cuivre passe de  $0.34451mg/g$  à  $2.548mg/g$  (sur chardon); et de  $0.4028mg/g$  à  $1.65mg/g$  (sur jujubier) quand la concentration initiale du cuivre passe de  $5mg/l$  à  $50mg/l$ . A partir de la concentration initiale  $50mg/l$ , nous remarquons un palier dû à la saturation des pores des adsorbants.

La capacité d'adsorption du cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre jusqu'à la saturation des pores.

#### D- Effet de pH :

Nous avons réalisé les essais d'adsorption des  $Cu^{2+}$  ( $10mg/l$ ) dans l'eau distillée sur le chardon ( $0.2g$ ) et le jujubier ( $0.3g$ ). Le pH de traitement a été varié de 1 à 8, en fixant un temps de contact de 20 min, et le volume de la solution de cuivre à 20ml.

Les résultats obtenus (figure 38) ont montré une influence considérable de la valeur de pH sur la rétention de cuivre par le chardon et le jujubier.



**Figure 38:** Effet de pH ( $[Cu] = 10\text{mg/l}$ ,  $m_{ch} = 0.2\text{g}$ ,  $m_{juj} = 0.3\text{g}$ ,  $T = 20^\circ\text{C} (\pm 2)$ ,  $t=20\text{min}$ ).

Nous avons pu observer que la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g) est améliorée avec l'augmentation de la valeur de pH pour les deux adsorbants. Ainsi, des valeurs considérables du rendement sont obtenues à partir de  $\text{pH}=2.46$  (pH réel de la solution sans ajustement de pH) pour les deux adsorbants. Le pH du milieu de dilution affecte non seulement la charge ionique de la surface de l'adsorbant, mais aussi le degré d'ionisation et la spéciation des métaux lourds en solution (Aksu, 2005).

### E- Effet de température :

Les expériences ont été réalisées à différentes températures ( $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , et  $50^\circ\text{C}$ ) sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale :  $[Cu]_0 = 10\text{mg/l}$
- pH : 2.46 (sans ajustement de pH).
- Vitesse d'agitation.
- Temps de contact : 20minutes.
- Quantité d'adsorbant : chardon 0.2g, jujubier 0.3g.

La figure suivante, représente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du cuivre par le chardon et le jujubier

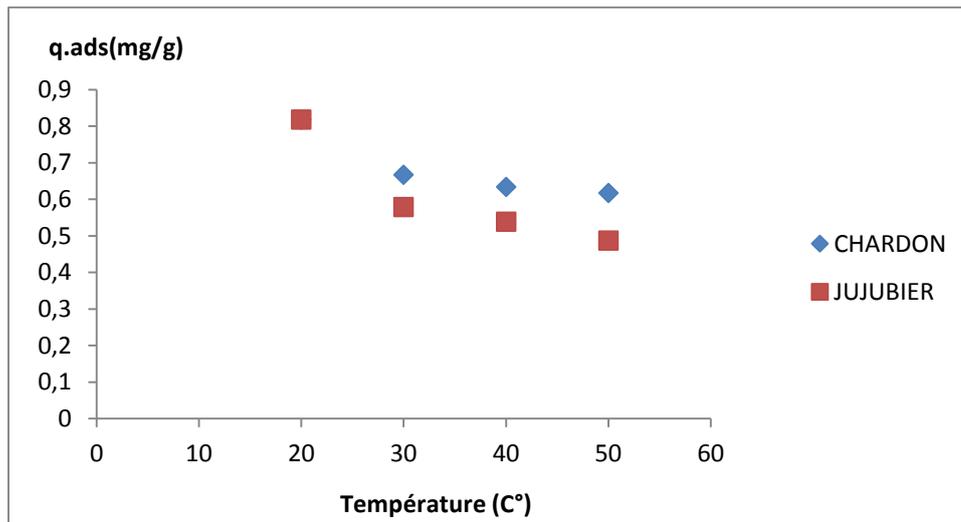


Figure 39 : Effet de température ([Cu]<sub>0</sub> = 10mg/l, pH = 2.46, t = 20min).

On remarque que, la capacité d’adsorption de cuivre diminue avec l’augmentation de la température. L’augmentation de la température défavorise la rétention du cuivre.

**VI.2.2. Isotherme d’adsorption :**

Les données d’équilibre, communément appelées isothermes d'adsorption, sont des exigences de base pour la conception du système d'adsorption [95]. Dans ce travail, les données d’équilibre pour l’élimination des métaux lourds (le chrome, cuivre et le plomb) sur le jujubier et le chardon ont été modélisées avec Langmuir [96] et Freundlich [97].

**VI.2.2.1. Isotherme de Langmuir :**

Langmuir propose le modèle suivant :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

La linéarisation de l’équation de Langmuir est donné par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

b (1/mg) : constante de Langmuir

q<sub>e</sub> (mg) : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l’adsorbant à l’équilibre

q<sub>m</sub> (mg /g) : capacité d’adsorption ultime

C<sub>e</sub> (mg /l) : concentration de l’adsorbat à l’équilibre

C<sub>0</sub> est la concentration initiale de la solution.

La viabilité d’une adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R<sub>L</sub>, définit comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Les valeurs de  $R_L$  indiquent le type d'isotherme, définie comme irréversible ( $R_L = 0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), ou défavorable ( $R_L > 1$ ) [98]

On trace la courbe  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{c_e}$  . et a l'aide de la pente. On détermine les valeurs de la capacité de la monocouche  $Q_e$  et du paramètre de Langmuir.

**1- Chrome :**

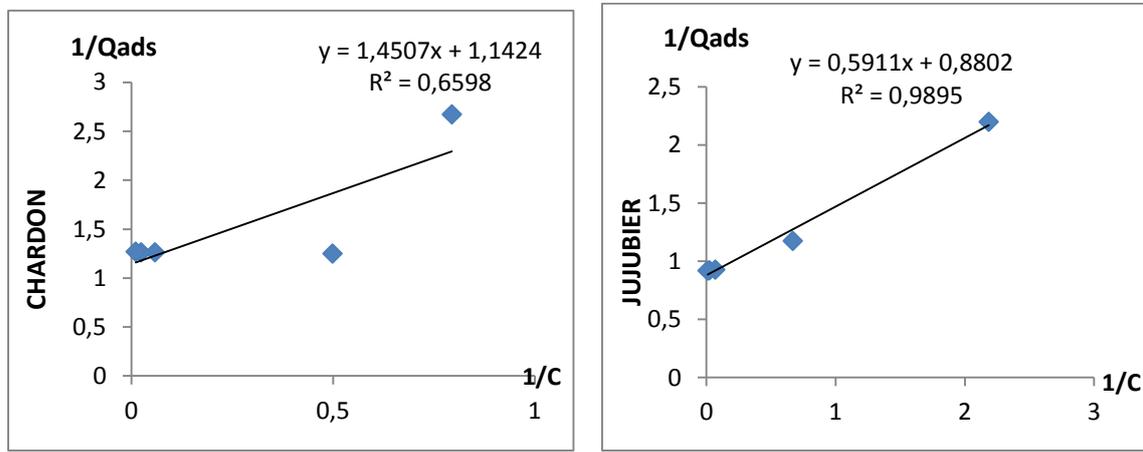


Figure 40 : Isotherme d'adsorption Langmuir de chrome sur les adsorbants préparés.

**2- Plomb :**

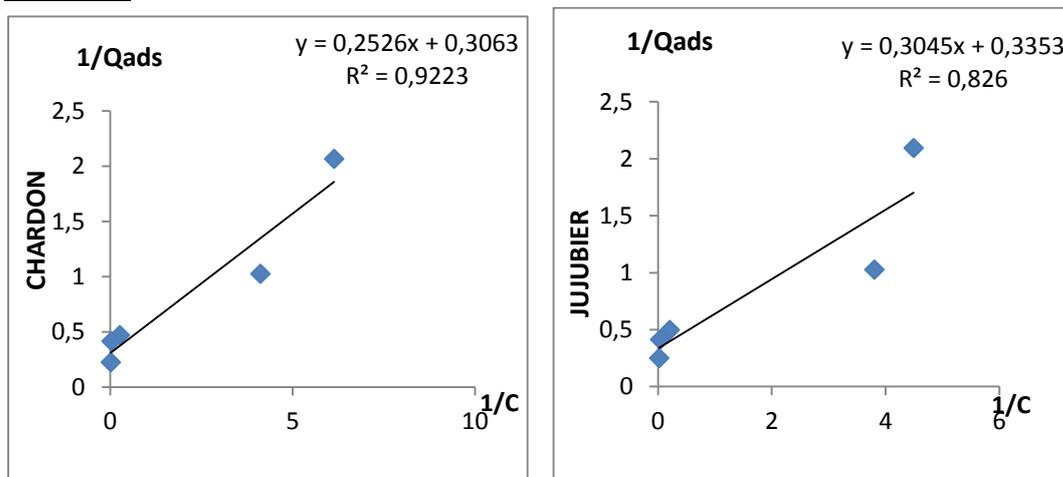


Figure 41 : Isotherme d'adsorption Langmuir de plomb sur les adsorbants préparés.

3- Cuivre :

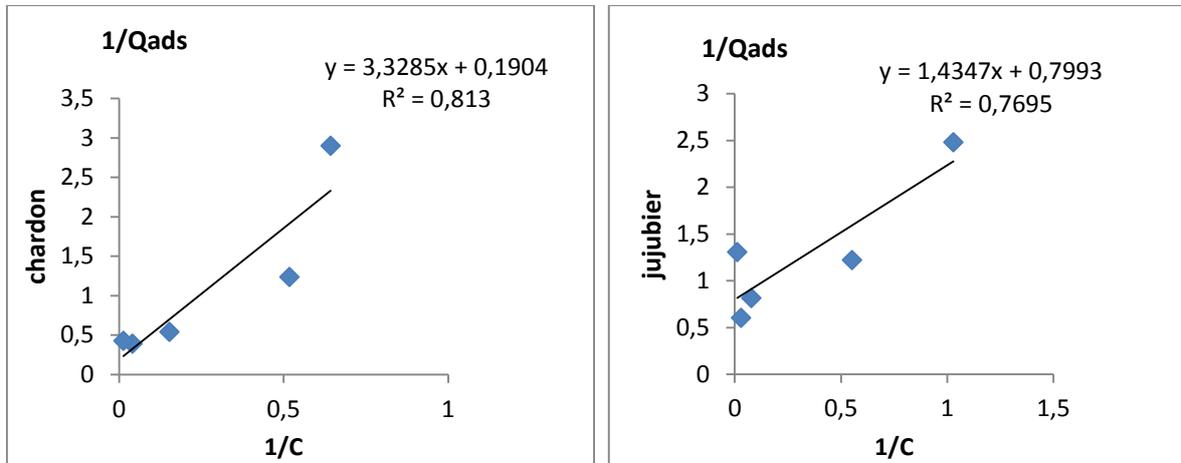


Figure 42 : Isotherme d’adsorption Langmuir de cuivre sur les adsorbants préparés.

VI.2.2.2. Isotherme de Freundlich :

L’équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Le paramètre d’intensité, 1/n, indique la déviation de l’isotherme d’adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n=0, l’adsorption est linéaire, c’est à dire que les sites sont homogènes et qu’il n’y a pas d’interaction entre les espèces adsorbées.

Lorsque 1/n<1 : l’adsorption est favorable, la capacité d’adsorption augmente et de nouveaux sites d’adsorption apparaissent.

Lorsque 1/n>1 : l’adsorption n’est pas favorable, les liaisons d’adsorption deviennent faibles et la capacité d’adsorption diminue [99]. La représentation graphique de la variation de ln q<sub>e</sub> en fonction de ln C<sub>e</sub> conduit à des droites de régression à partir desquelles les valeurs théoriques n<sub>F</sub> et K<sub>F</sub> sont calculées, on obtient une droite de la forme Y= AX+B. ou 1/n est la pente de la droite et K<sub>F</sub> est l’ordonnée à l’origine.

➤ Chrome :

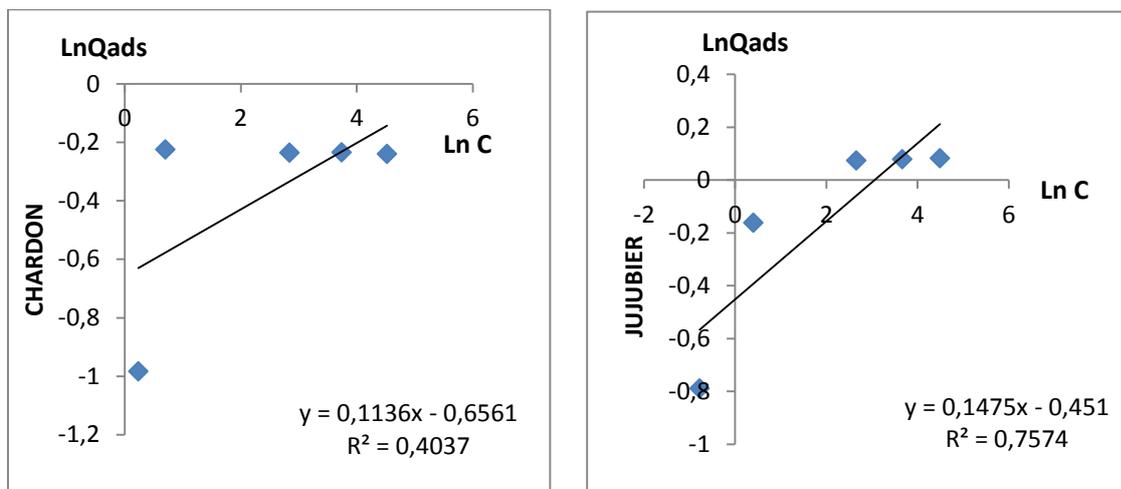


Figure 43 : Isotherme d'adsorption Freundlich de chrome sur les adsorbants préparés.

➤ Plomb :

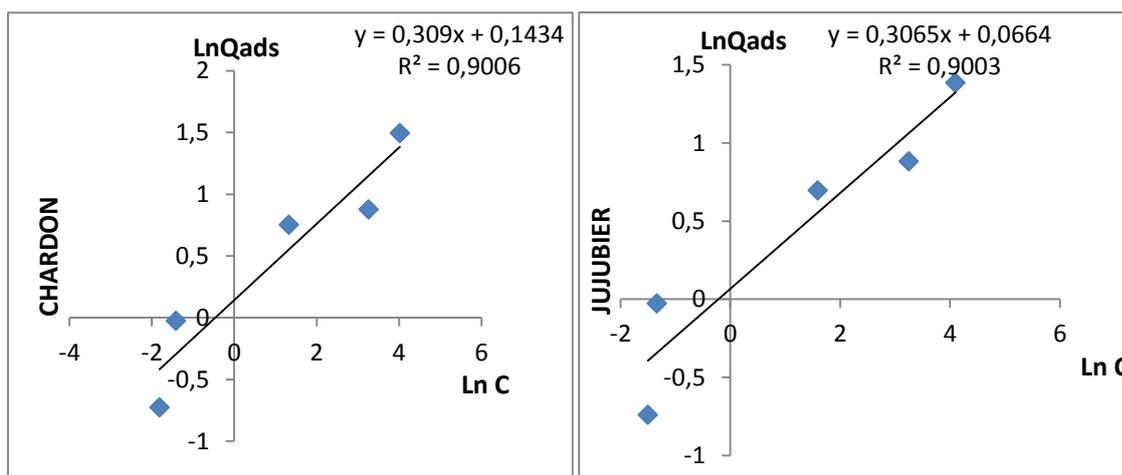


Figure 44 : Isotherme d'adsorption Freundlich de plomb sur les adsorbants préparés.

➤ **Cuivre :**

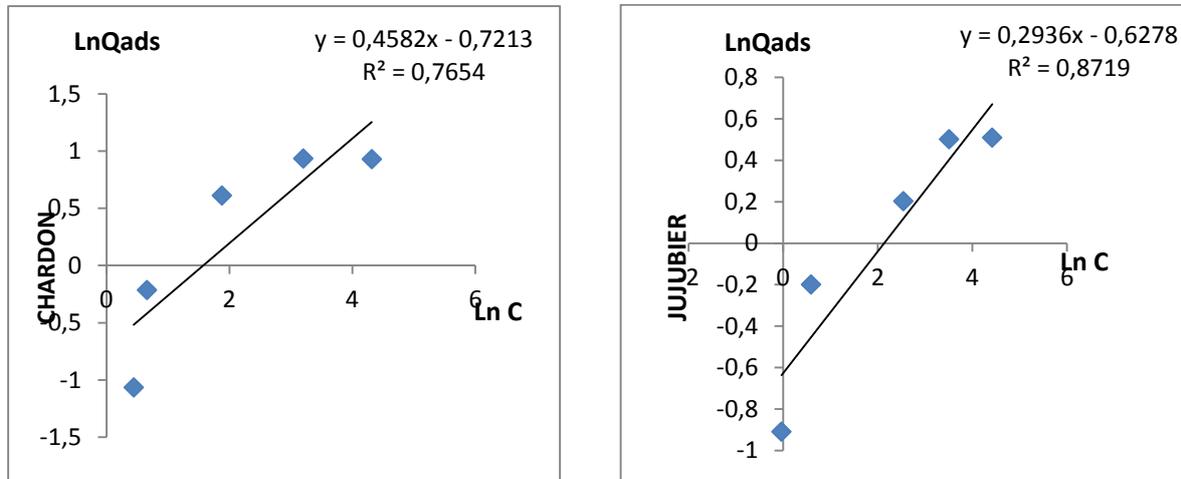


Figure 45 : Isotherme d’adsorption Freundlich de cuivre sur les adsorbants préparés.

Tableau 5 : Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich) pour l’adsorption de chrome sur les charbons préparés.

FREUNDLICH						LANGMUIR					
Ln qe = 1/n * lnCe + lnK						1/qe = 1/a+1/(ab ce)					
<b>CHARDON</b>											
Ce	1,259	2,007	17,09	42,08	92,13	Ce	1,259	2,007	17,09	42,08	92,13
Ln Ce	0,230	0,696	2,838	3,739	4,523	1/Ce	0,794	0,498	0,058	0,023	0,010
Kf	1,927068623					a	0,875656743				
Ln Kf	0,656					b	0,787586207				
R²	0,403					R²	0,659				
1/n	0,113					R <sub>L</sub>	0,202	0,112	0,048	0,024	0,012
Ln qe(calc)	0,682	0,734	0,976	1,078	1,167	1/qe	2,293	1,864	1,226	1,176	1,157
qe(calc)	1,977	2,084	2,655	2,940	3,212	qe(calc)	0,436	0,536	0,815	0,85	0,863
q.exp	7,227	0,799	0,790	0,791	0,787	q.exp	0,374	0,799	0,790	0,791	0,787
<b>JUBUBIER</b>											
Ce	0,457	1,495	14,23	39,18	89,14	Ce	0,457	1,495	14,23	39,18	89,14
Ln Ce	-0,782	0,402	2,655	3,668	4,490	1/Ce	2,184	0,668	0,070	0,025	0,011
Kf	1,569881282					a	1,136363636				
Ln Kf	0,451					b	1,489001692				
R²	0,757					R²	0,989				
1/n	0,147					R <sub>L</sub>	0,118	0,062	0,026	0,013	0,006
Ln qe(calc)	0,336	0,510	0,841	0,990	1,111	1/qe	2,171	1,275	0,921	0,895	0,886
qe(calc)	1,399	1,665	2,319	2,691	3,037	qe(calc)	0,460	0,784	1,085	1,117	1,127
q.exp	0,4542	0,8505	1,077	1,0815	1,086	q.exp	0,454	0,850	1,077	1,0815	1,086

**Tableau 06 :** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption de plomb sur les charbons préparés.

FREUNDLICH						LANGMUIR					
Ln qe = 1/n * lnCe + lnK						1/qe = 1/a+1/(ab ce)					
<b>CHARDON</b>											
Ce	0,163	0,243	3,743	25,96	55,46	Ce	0,163	0,243	3,743	25,96	55,46
Ln Ce	-1,815	-1,414	1,319	3,256	4,015	1/Ce	6,138	4,113	0,267	0,038	0,018
Kf	1,153729802					a	3,267973856				
Ln Kf	0,143					b	1,214285714				
R <sup>2</sup>	0,9					R <sup>2</sup>	0,922				
1/n	0,309					RL	0,141	0,076	0,031	0,016	0,008
Ln qe(calc)	-0,418	-0,294	0,550	1,149	1,383	1/qe	1,853	1,342	0,373	0,315	0,310
qe(calc)	0,6585	0,7453	1,7347	3,155	3,990	qe(calc)	0,539	0,744	2,678	3,167	3,220
q.exp	0,4837	0,9757	2,1257	2,404	4,454	q.exp	0,483	0,975	2,125	2,404	4,454
<b>JUJUBIER</b>											
Ce	0,222	0,263	4,903	25,8	60,07	Ce	0,222	0,263	4,903	25,8	60,07
Ln Ce	-1,502	-1,336	1,589	3,250	4,095	1/Ce	4,492	3,802	0,204	0,038	0,016
Kf	1,153729802					a	2,985074627				
Ln Kf	0,143					b	1,101973684				
R <sup>2</sup>	0,9					R <sup>2</sup>	0,826				
1/n	0,309					RL	0,153	0,083	0,035	0,017	0,009
Ln qe(calc)	-0,321	-0,27	0,634	1,147	1,408	1/qe	1,700	1,490	0,397	0,346	0,340
qe(calc)	0,725	0,763	1,8856	3,1499	4,089	qe(calc)	0,588	0,670	2,518	2,883	2,940
q.exp	0,477	0,973	2,0097	2,42	3,993	q.exp	0,477	0,973	2,009	2,42	3,993

**Tableau 07 :** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption de cuivre sur les charbons préparés.

FREUNDLICH						LANGMUIR					
Ln qe = 1/n * lnCe + lnK						1/qe = 1/a+1/(ab ce)					
<b>CHARDON</b>											
Ce	1,555	1,932	6,535	24,52	74,62	Ce	1,555	1,932	6,535	24,52	74,62
Ln Ce	0,441	0,658	1,877	3,199	4,312	1/Ce	0,643	0,517	0,153	0,040	0,013
Kf	2,056488671					a	5,263157895				
Ln Kf	0,721					b	0,057091346				
R <sup>2</sup>	0,765					R <sup>2</sup>	0,813				
1/n	0,293					RL	0,777	0,636	0,412	0,259	0,149
Ln qe(calc)	0,850	0,914	1,271	1,271	1,984	1/qe	2,330	6,619	0,699	0,325	0,234
qe(calc)	2,340	2,494	3,564	3,564	7,275	qe(calc)	0,429	0,151	1,430	3,070	4,262
q.exp	0,344	0,806	1,846	2,548	2,538	q.exp	0,344	0,806	1,846	2,548	2,538
<b>JUJUBIER</b>											
Ce	0,972	1,812	12,75	33,5	83,36	Ce	0,972	1,812	12,75	33,5	83,36
Ln Ce	-0,028	0,594	2,545	3,511	4,423	1/Ce	1,028	0,551	0,078	0,029	0,012
Kf	1,871986188					a	1,251564456				
Ln Kf	0,627					b	0,557182706				

<b>R<sup>2</sup></b>	0,871					<b>R<sup>2</sup></b>	0,769				
<b>1/n</b>	0,293					<b>R<sub>L</sub></b>	0,264	0,152	0,067	0,034	0,017
<b>Ln qe(cal)</b>	0,618	0,801	1,372	1,655	1,923	<b>1/qe</b>	2,274	1,590	0,911	0,841	0,816
<b>qe(cal)</b>	1,856	2,228	3,946	5,237	6,841	<b>qe(cal)</b>	0,439	0,628	1,097	1,187	1,225
<b>q.exp</b>	0,402	0,818	1,225	1,65	1,664	<b>q.exp</b>	0,402	0,818	1,225	1,65	1,664

**Interprétation :**

Les tableaux 5,6, et 7 résument les paramètres liés à l'isotherme de Langmuir et de Freundlich. Les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> obtenus par l'isotherme de Langmuir et Freundlich, pour les trois adsorbants (cuivre, plomb et le chrome) varie généralement entre 0.7 à 0.9 sauf dans le cas d'adsorption du chrome sur le chardon où R<sup>2</sup> calculé par le modèle Freundlich est de l'ordre de 0.4. En outre, les valeurs maximales théoriques de la capacité d'adsorption de chardon et de jujubier données par l'équation de Langmuir (qe, cal) et de Freundlich étaient comparables aux valeurs mesurées expérimentalement, représentant l'applicabilité de modèle de Langmuir et Freundlich, dans les conditions d'équilibre. Les valeurs de R<sub>L</sub> étaient inférieures à 1, ce qui indique que l'adsorption est un procédé favorable.

On a étudié aussi le constant d'adsorption (K<sub>f</sub>) et l'intensité d'adsorption (n) de modèle Freundlich, les valeurs de K<sub>f</sub> calculées montrant une affinité appréciable pour l'adsorption du cuivre, plomb et le chrome et les valeurs de n sont supérieures à 1 dans tous les cas. La valeur de n allant de 1 à 10 montre l'adsorption favorable pour les trois adsorbants et montre que le modèle Freundlich est applicables [100], et prouver que le processus d'adsorption pourrait être de nature physique [101]

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'adsorption cuivre, plomb et le chrome sur le jujubier sont bien équipées par le modèle de Langmuir et de Freundlich, alors que pour le cas de chardon , l'adsorption de cuivre et du plomb est bien équipées par le modèle Langmuir et Freundlich , ce qui n'est pas le cas du chrome qui est bien équipé par le modèle de Langmuir , ce qui indique que l'adsorption se déroule comme une adsorption monocouche et multicouche sur une surface qui est homogène dans l'adsorption par affinité pour le cuivre et le plomb et chrome sur le jujubier, et plomb et cuivre par le chardon .

**VI.2.3 Cinétiques d'adsorption :**

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposées pour clarifier le mécanisme d'une sorption de soluté de la solution aqueuse sur un adsorbant , en tenant compte de la littérature, la cinétique d'adsorption de métaux lourds (cuivre, plomb et le chrome) sur le chardon et le jujubier à été évaluée par les modèles de pseudo-first ordre et le pseudo-second ordre.

**VI.2.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :**

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre en appliquant des conditions, q<sub>t</sub> = 0 à t = 0 et q<sub>t</sub> = q<sub>t</sub> à t = t, on obtient

$$\log ( q_e - q_t ) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{(Eq. 12)}$$

$q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$q_t$  la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g) et

$k_1$  est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre (min<sup>-1</sup>).

Les graphiques des représentations linéaires du **log (  $q_e - q_t$  )** en fonction de **t**, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses ( $k_1$ ), et les coefficients de corrélation (Tableaux 8,9, et 10). Les valeurs de  $q_e$  et  $k_1$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

➤ **Chrome :**

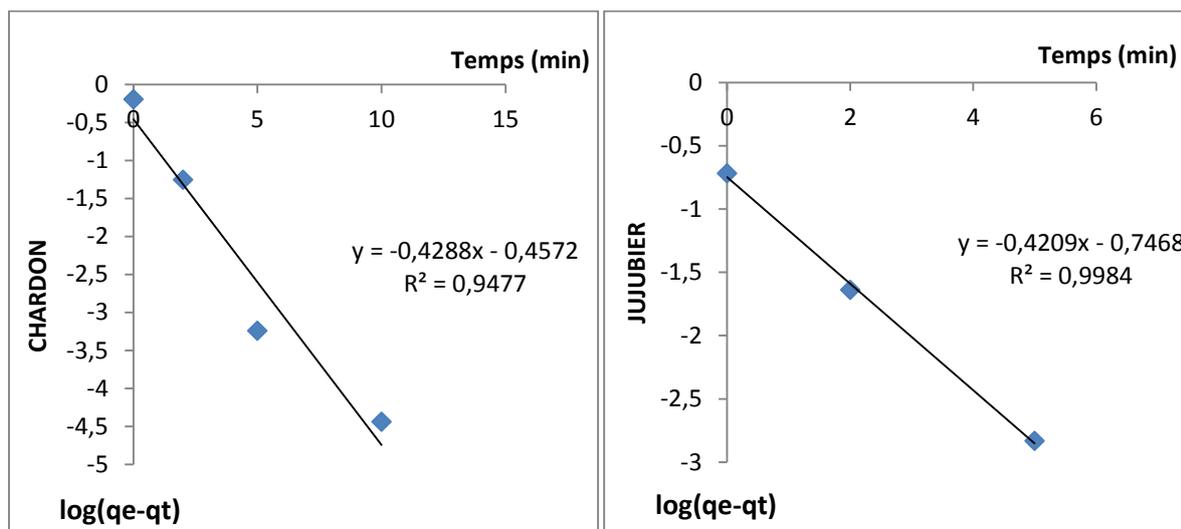
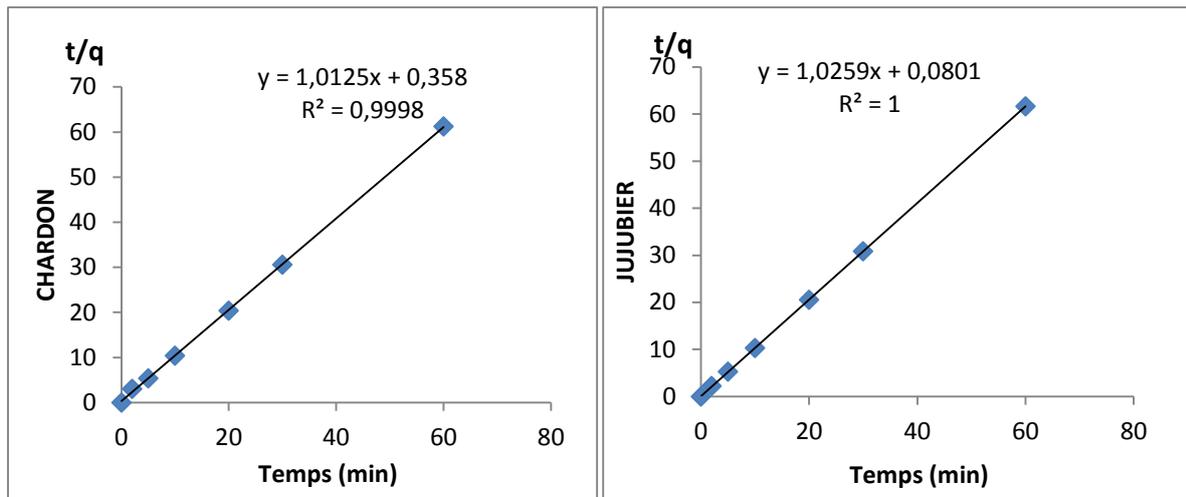


Figure 46 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de chrome sur les adsorbants préparés.

Tableau 08 : Les paramètres de pseudo premier ordre de chrome sur les adsorbants préparés

PREMIER ORDRE : CHROME															
CHARDON								JUJUBIER							
T	0	2	5	10	20	30	60	T	0	2	5	10	20	30	60
qtexp	0	0,54	0,787	0,815	0,827	0,827	0,827	qtexp	0	0,294	0,429	0,432	0,488	0,488	0,488
k1	0,1861							k1	0,1827						
R²	0,9477							R²	0,998						
qe	0,633							qe	0,4738						
log(qe-qt)	-0,46	-0,62	-0,86	-1,27	-2,07	-2,88	-5,31	log(qe-qt)	-0,75	-0,91	-1,14	-1,54	-2,33	-3,13	-5,51
qe-qt	0,633	0,539	0,423	0,282	0,126	0,056	0,005	qe-qt	0,474	0,404	0,319	0,214	0,097	0,044	0,004
qt(calc)	0	0,094	0,21	0,351	0,507	0,577	0,628	qt(calc)	0	0,07	0,155	0,259	0,377	0,43	0,47

➤ **Plomb :**



**Figure 47 :** Cinétique d’adsorption de pseudo premier ordre de plomb sur les adsorbants préparés.

**Tableau 09 :** Les paramètres de pseudo premier ordre de chrome sur les adsorbants préparés.

<b>PREMIER ORDRE : PLOMB</b>																
<b>CHARDON</b>								<b>JUJUBIER</b>								
<b>T</b>	0	2	5	10	20	30	60	<b>T</b>	0	2	5	10	20	30	60	
<b>qtexp</b>	0	0,663	0,925	0,959	0,98	0,98	0,98	<b>qtexp</b>	0	0,898	0,949	0,97	0,973	0,973	0,973	
<b>k1</b>	0,2507							<b>k1</b>	0,3079							
<b>R²</b>	0,9999							<b>R²</b>	1							
<b>qe</b>	0,9895							<b>qe</b>	0,635							
<b>log(qe-qt)</b>	-	0,01	-0,23	-0,55	-1,1	-2,19	-3,28	-6,54	<b>log(qe-qt)</b>	-0,45	-0,72	-1,12	-1,79	-3,13	-4,46	-8,48
<b>qe-qt</b>	0,99	0,796	0,574	0,333	0,112	0,038	0,001	<b>qe-qt</b>	0,635	0,486	0,325	0,167	0,044	0,012	0,001	
<b>qt(calc)</b>	0	0,194	0,415	0,656	0,877	0,952	0,988	<b>qt(calc)</b>	0	0,149	0,31	0,468	0,591	0,623	0,635	

➤ Cuivre :

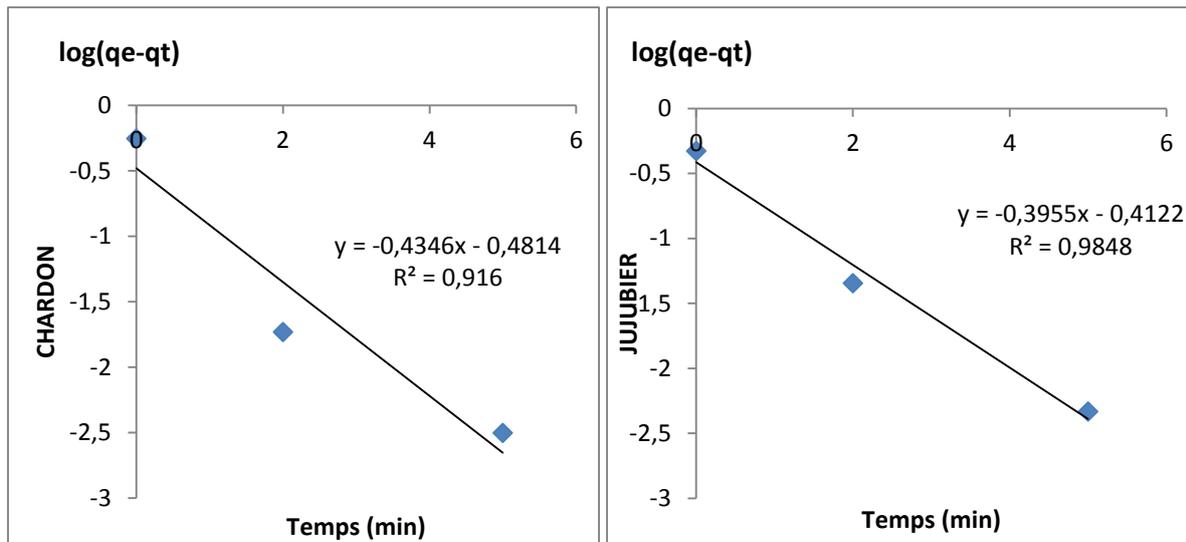


Figure 48 : Cinétique d’adsorption de pseudo premier ordre de cuivre sur les adsorbants préparés.

Tableau 10: Les paramètres de pseudo premier ordre de cuivre sur les adsorbants préparés

PREMIER ORDRE : CUIVRE															
CHARDON								JUJUBIER							
T	0	2	5	10	20	30	60	T	0	2	5	10	20	30	60
qtexp	0	0,599	0,694	0,746	0,776	0,776	0,776	qtexp	0	0,46	0,624	0,661	0,721	0,721	0,721
k1	0,1887							k1	0,1717						
R²	0,916							R²	0,9848						
qe	0,6169							qe	0,6621						
log(qe-qt)	-0,48	-0,65	-0,89	-1,3	-2,12	-2,94	-5,4	log(qe-qt)	-0,41	-0,56	-0,79	-1,16	-1,9	-2,65	-4,89
qe-qt	0,617	0,524	0,41	0,272	0,12	0,053	0,005	qe-qt	0,662	0,57	0,456	0,314	0,149	0,071	0,008
qt(calc)	0	0,093	0,207	0,345	0,497	0,564	0,612	qt(calc)	0	0,092	0,206	0,348	0,513	0,071	0,655

VI.2.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

L’intégration de l’équation cinétique de pseudo second-ordre de Ho et de MacKay donne la relation linéaire :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{(Eq. 14)}$$

Où :

q<sub>e</sub> est la quantité adsorbée à l’équilibre (mg/g),

k<sub>2</sub> est la constante de la vitesse d’équilibre du pseudo second-ordre (g/ mg.min)

Les valeurs de  $q_e$  et  $k_2$  et les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de la pente et l'interception, respectivement, de la parcelle  $\frac{t}{qt}$  par rapport à  $t$ .

➤ **Chrome :**

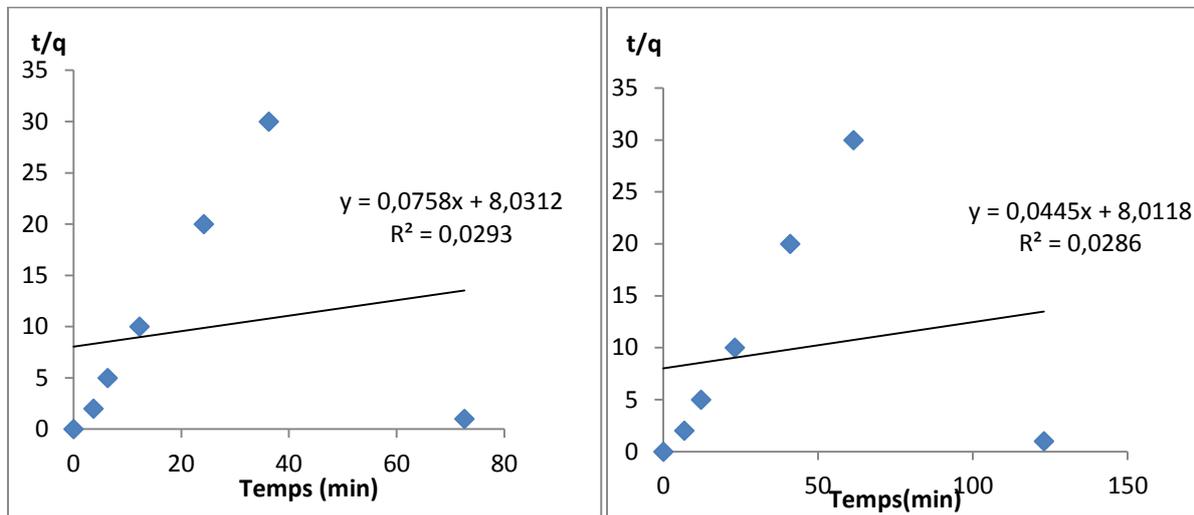


Figure 49 : Cinétique d’adsorption pseudo second ordre de chrome sur les adsorbants préparés.

Tableau 11 : Les paramètres de pseudo second ordre de chrome sur les adsorbants préparés

SECONDE ORDRE : CHROME															
CHARDON								JUBUBIER							
T	0	2	5	10	20	30	60	T	0	2	5	10	20	30	60
qtexp	0	0,54	0,79	0,81	0,83	0,83	0,827	qtexp	0	0,29	0,41	0,43	0,49	0,49	0,49
k2	0,000715							k2	0,00024						
R²	0,0293							R²	0,0286						
qe	13,1926							qe	22,4719						
k2*Qe²	0,124441957							k2*Qe²	0,12119671						
1/Qe	0,07580007							1/Qe	0,04450002						
T/Qe	8,04	8,19	8,41	8,79	9,55	10,3	12,58	T/Qe	8,25	8,34	8,47	8,7	9,14	9,59	10,9
Qe	0	0,06	0,02	0,01	0,01	0	0,001	Qe	0	0,06	0,02	0,01	0,01	0	0

➤ **Plomb :**

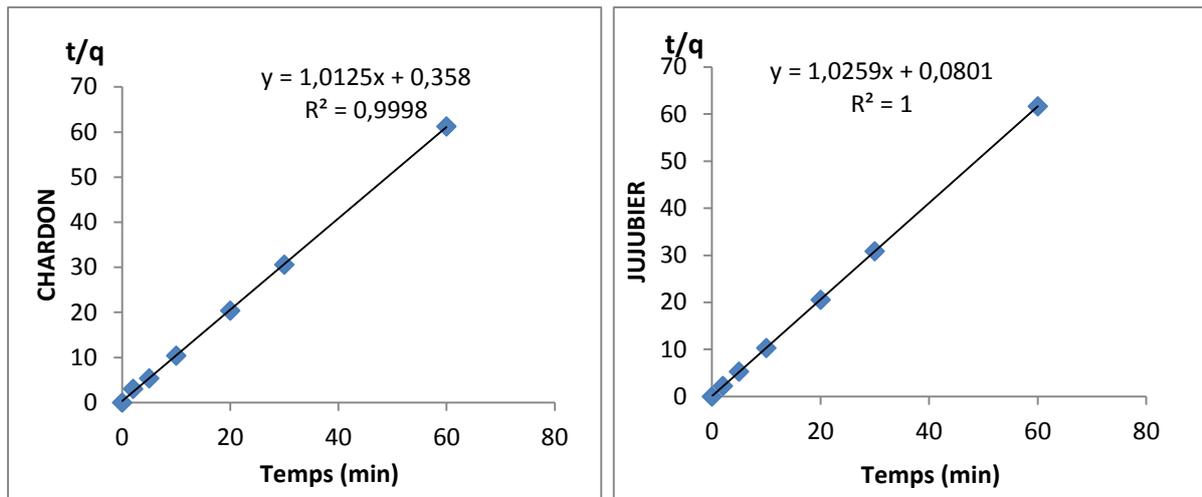


Figure 50: Cinétique d’adsorption pseudo second ordre de plomb sur les adsorbants préparés.

Tableau 12: Les paramètres de pseudo second ordre de chrome sur les adsorbants préparés.

SECONDE ORDRE : PLOMB															
CHARDON								JUBUBIER							
T	0	2	5	10	20	30	60	T	0	2	5	10	20	30	60
qtexp	0	0,66	0,93	0,96	0,98	0,98	0,98	qtexp	0	0,9	0,95	0,97	0,97	0,97	0,97
k2	3,4965							k2	2,114						
R²	0,9999							R²	0,8922						
qe	0,782							qe	0,7305						
k2*Qe²	2,138193666							k2*Qe²	1,128094349						
1/Qe	1,278772379							1/Qe	1,368925394						
T/Qe	0,47	3,03	6,86	13,3	26	38,8	77,2	T/Qe	0,89	3,62	7,73	14,6	28,3	42	83
Qe	0	0,17	0,03	0,01	0	0	0	Qe	0	0,14	0,03	0,01	0	0	0,01

➤ **Cuivre :**

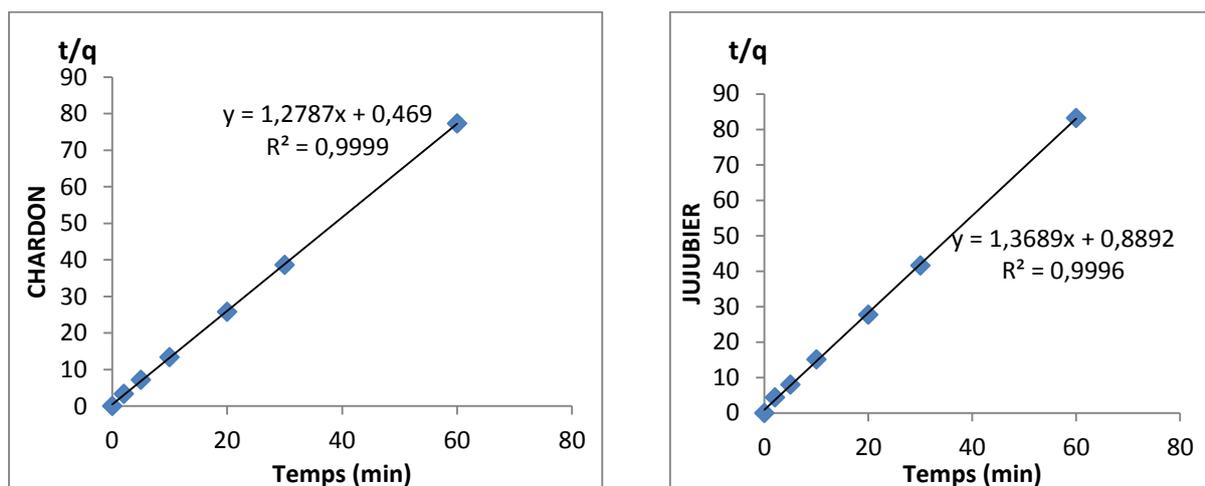


Figure 51 : cinétique d’adsorption pseudo second ordre de cuivre sur les adsorbants préparés.

Tableau 13 : Les paramètres de pseudo second ordre de cuivre sur les adsorbants préparés.

SECONDE ORDRE : CUIVRE															
CHARDON								JUJUBIER							
T	0	2	5	10	20	30	60	T	0	2	5	10	20	30	60
qtexp	0	0,6	0,69	0,75	0,78	0,78	0,78	qtexp	0	0,46	0,62	0,66	0,72	0,72	0,72
k2	3,4965							k2	2,114						
R²	0,916							R²	0,9848						
qe	0,782							qe	0,7305						
k2*Qe²	2,138193666							k2*Qe²	1,128094349						
1/Qe	1,278772379							1/Qe	1,368925394						
T/Qe	0,47	3,03	6,86	13,3	26	38,8	77,5	T/Qe	0,89	3,62	7,73	14,6	28,3	42	83
Qe	0	0,17	0,03	0,01	0	0	0	Qe	0	0,14	0,03	0,01	0	0	0

**Interprétation :**

Les Tableaux 8, 9, et 10 présentent les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre  $k_1$ , et les tableaux 11, 12, et 13 présentent les constantes des vitesses de pseudo second-ordre  $k_2$  et  $h$  (vitesse initiale d’adsorption), la capacité d’adsorption d’équilibre calculée  $q_{e,the}$  (théorique) et la capacité d’adsorption d’équilibre expérimentale  $q_{e,exp}$  (expérimentale) pour les différents adsorbants étudiés. La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de régression linéaire,  $R^2$ .

Le processus d’adsorption suivie la cinétique de pseudo-premier ordre pour l’ensemble des adsorbants étudiés (jubarier et chardon), qui ont été testées parce que le coefficient de régression linéaire ( $R^2$ ) pour ce modèle est le plus proche de l’unité, et, en outre, les valeurs théoriques ( $q_{e,the}$ ) étaient similaires à celles qui ont été obtenues expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ) par rapport aux coefficients de régression obtenus par la cinétique pseudo second ordre qui

ont été très défavorables. Ce modèle cinétique suppose que l'étape de contrôle de vitesse dépend des interactions physico-chimiques entre l'adsorbat, et les groupes de surface des adsorbants [102].

Afin d'étudier et de suivre l'efficacité et la rentabilité des deux adsorbants préalablement caractérisés, nous sommes intéressés à trois applications réelles selon la disponibilité des moyens, dont en premier lieu, nous avons essayé de faire une application sur un mélange de métaux lourds préparé au laboratoire, dans un second lieu, nous avons essayé de faire cette application sur un rejet de lavage de condensateur à gaz, au dernier, nous avons appliqué sur les hydrocarbures.

### 1- APPLICATION SUR MELANGE DES METAUX LOURDS :

Pour cette application nous avons mis en contact des concentrations identiques de chaque métal à raison de 10 mg/l, avec différentes masses d'adsorbants (chardon, jujubier) pendant 20 mn à une vitesse d'agitation de 400Tr/ mn. Les résultats d'adsorption et après analyse par la SAA sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 14** : Résultats d'élimination des métaux lourds mélangés par adsorption sur chardon et jujubier

Adsorbants	CHARDON		JUJUBIER	
m.ads(g)	0,2	0,5	0,5	1,1
C[Cu] (mg/l)	4,527	2,202	5,404	2,157
%	54,73	77,98	45,96	78,43
C[Pb] (mg/l)	0,3385	0,2799	0,7149	0,3794
%	96,615	<b>97,201</b>	92,851	<b>96,206</b>
C[Cr] (mg/l)	6,829	2,586	8,808	1,73
%	31,71	74,14	11,92	82,7

Selon les résultats obtenus, nous constatons, une meilleure adsorption dans le cas d'utilisation de chardon à 0.5g où le plomb est mieux adsorbé à **97.201%**

De même pour le cas de jujubier, il donne de meilleurs résultats d'élimination pour le plomb à **96.206%**, dans le cas d'utilisation de 1.1 g de cet adsorbant.

Ces deux adsorbants donnent une meilleure élimination du plomb, ce qui signifie l'existence d'une préalable sélectivité des métaux respectivement : le Pb, le Cu, et le Cr III.

### 2- APPLICATION SUR REJET REEL :

Pour l'adsorption sur ces deux adsorbants, nous avons choisi le rejet industriel de lavage d'un condenseur au niveau de CPF (complexe industriel de traitement du gaz), Champs EL-MERK, Groupement Berkine.

Les résultats de caractérisation des paramètres physico- chimiques de ce rejet sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Caractérisations des paramètres physico-chimique de rejet.

Origine	TANK OT 2		
Date de prélèvement	24/04/2019		
Paramètres	Résultats	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites
Température échantillon (C°)	35	30	30
pH	8,4	5.5 - 8.5	5,5 - 8,5
DCO (mg/l)	8658	100	120
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	282	25	30
MES (mg/l)	126	25	30
indice de Phénol (mg/l)	0,757	0.25	0.5
PO <sub>4</sub> (mg/l) Total	< 2	10	15
Azote total (mg/l)	84,38	20	25
Indice d'hydrocarbure (mg/l)	108.90	05	10
Plomb	14.84	0.5	1
Chrome total	0.3619	0.05	0.3

Selon les résultats obtenus, nous constatons que ce rejet est trop riche en matières organiques et inorganiques, en composés phénoliques, en azote, en hydrocarbures et en métaux lourds notamment le plomb qui dépassent largement les valeurs indiquées par la réglementation Algérienne.

Dans le but de diminuer la pollution engendrée par ce rejet, notamment celle liée aux métaux lourds (le Pb surtout), nous avons met en contact ce dernier avec les deux adsorbants naturels préalablement préparés (voir la partie caractérisation des adsorbants ; chardon jujubier), à raison de 0.5 g d'adsorbant pour 10 ml de rejet, avec une agitation pendant 30 mn à 400 Tr / mn, dont les résultats sont exprimés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 16** : Résultats d'élimination du plomb de rejet de lavage de condenseur de gaz par adsorption

Adsorbants	Chardon	Jujubier
Masse de l'adsorbant (g)	0.5	0.5
Concentration du plomb dans le rejet (mg/l)	14.84	14.84
Concentration du plomb après adsorption (mg/l)	10.21	10.81
Rendement (%)	31.2	27.15

Selon les résultats obtenus, nous constatons que la mise en contact de ce rejet avec ces deux adsorbants (jubar et chardon) permet d'avoir une élimination moyennement importante du plomb à raison de 32%. Ce qui signifie que ce type d'adsorbant peut servir à l'élimination de certains métaux lourds présents dans des rejets réels.

## Conclusion

Les métaux lourds peuvent constituer une réelle menace pour la santé humaine et pour l'environnement.

Notre étude expérimental à été consacrée à l'élimination de cuivre, plomb et chrome par adsorption sur deux adsorbants naturels (chardon et jujubier).

Les essais ont été réalisés en examinant l'influence de quelques paramètres réactionnels sur la rétention de ces métaux :

- L'adsorption de cuivre, plomb et chrome est améliorée avec l'augmentation de pH jusqu'à la valeur de pH de la solution (pH 2.46 pour le cuivre, pH 2.58 pour le plomb et pH 2.7 pour le chrome).
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Cuivre, Plomb et Chrome, elle est de 0.34451mg/g à 2.548mg/g sur le chardon et de 0.4028mg/g à 1.65mg/g sur le jujubier quand la concentration initiale de cuivre passe de 5mg/l à 50mg/l et de 0.3741mg/g à 0.7993mg/g quand la concentration initiale de plomb passe de 5mg/l à 10mg/l sur le chardon et de 0.45423 mg/g à 1.077mg/g quand la concentration initiale de chrome passe de 5mg/l à 20mg/l sur le jujubier.
- La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation des températures de la solution de 20C° à 50C°.
- L'étude de l'effet de la taille des particules a révélé que la capacité d'adsorption du cuivre, plomb et chrome par gramme d'adsorbant augmente avec la diminution de la taille des particules.
- L'isotherme de Langmuir ainsi que l'isotherme de Freundlich sont favorables pour l'adsorption du Cuivre, Plomb et Chrome sur les deux adsorbants, alors que l'étude cinétique des résultats expérimentaux à l'aide de l'équation du pseudo-premier ordre nous permet de constater que cette dernière coïncide mieux et indique que l'adsorption est une réaction du premier ordre.

Afin de confirmer l'efficacité d'adsorption de ces deux adsorbants, nous avons procédé à trois applications : cas de mélange des métaux lourds, cas d'hydrocarbure et cas de rejet de lavage du condensat du gaz, dont les résultats montrent une meilleure élimination du plomb dans le cas de mélange, et une élimination moyenne des hydrocarbures et des métaux présents dans rejets de lavage de condensat par les deux cas d'adsorbants.

L'exploration des résultats obtenus, nous permettra de dire que la valorisation d'un tel produit végétal abondant dans la nature, servira à l'élimination d'une pollution d'une haute ampleur (impact sur l'environnement et la santé humaine) et aura des retombés économiques non négligeable sur le plan de valorisation et dépollution.

### Références bibliographiques :

- [1] <http://www.google.fr> Types de la pollution des eaux
- [2] BESTANI.B. Processus de d'adsorption 'cours « PGS » Université de Mostaganem 2007.
- [3] Journal officiel, 10juillet 1993, décrit exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993, réglementant de rejet d'effluent page 5.
- [4] Manuel de traitement des eaux d'injection. Edition TECHNIP 1976.Paris.
- [5] Baisd, 1997. Teneurs et éléments traces métalliques dans les sols(France), INRA Edition, Paris,408p.
- [6] Masschelein, W.J., « processus unitaires du traitement de l'eau potable ».
- [7] Hawari.H , Mulliga .C.N., Biosorption of lead (II) , cadmium(II), copper(II) and nickel (II) by anaerobic granular biomasse, bioressource technol, 97. (2005),p 692-700.
- [8] Leonard, Lauwerys. Caricnogenicity and mutagenicity of chtromium. Mut. Res., 76, (1980), 227- 239,
- [9] Mancuso T.F. Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, ( 1991), 343-356.
- [10] Boucif A. Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; (2009). Alger.
- [11] Knappe D.R.U., Snoeyink V.L. Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, (1995). 229p.
- [12] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J, Colloid ,Int, Sci, 47 (3), (1974), 755-765.
- [13] Tóth, J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, J, Colloid, Int, Sci, 163 (2), (1995), 299-302
- [14] Pignatello, J.J, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, Adv, Agro, 69, (2000) 1-73.
- [15] Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, Environ, Sci, Technol, 30, (1996), 1145-1151.
- [16] Hinz, C, Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99 (3-4), (2001), 225- 243.
- [17] I. Langmuir ,The adsorption of gases on plane surfaces of glass,mica and platinum, Journal of the Americane chemical society 40, (1918), 1361-1402.

- [18] Subramanyam, B. & DAS, A. linearized and non linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution. *Environmental Science & Technology*, 6(4): (2009) 633-640.
- [19] R.H Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook* (1997), 6thEdt, MC Graw-Hill, USA.
- [20] R. E.Treybal, *Mass Transfer-Operations* (1981), 3rd Edt, MC Graw-Hill, New York.
- [21] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem*, 1421–1430, 37 (2002).
- [22] Freundlich,H, 1909, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.
- [23] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.Le Cloirec, Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants: charbons actif, tourbes et boues de station d'épuration. *Pollution Atmosphérique*, (1993)103-115. [213] Freundlich., H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [24] R. Dejardins, R., « le traitement des eaux », 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal, (1997).
- [25] Al-wahbi, A. A. M. & DAMMAG, H. A. Q. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using yemen bentonite. *Diyala Journal of Engineering Science*, 4(1): (2011). 30 53.
- [26] Temkin M.I., and Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim*, URSS, 12, (1940). 327–356.
- [27] Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S. and Yi J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a tinplating method. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004). 924–931.
- [28] Aharoni C. and Ungarish M. Kinetics of activated chemisorptions. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions*, 73, (1977). 456–464.
- [29] Temkin M.J. and Pyzhev V., Recent modifications to langmuir isotherms, *Acta physiochim USSR.*, 12, 217-225 (1940).
- [30] Akkaya, G., Ozer, A, Adsorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochem*, 40 (11), (2005), 3559- 3568.
- [31] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells, *Dyes Pigments*, 58, (2003), 179-196.
- [32] Hand D.W., Crittenden J.C, Asce M., Thacker W.E. Useroriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), (1983), 82- 101.

[33] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Dokl .Akad. Nauk Sssr, (1947). 55: 327-329.

[34] Hsieh, CT,, Teng, H, Langmuir and Dubinin Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions, J, Chem, Technol, Biotechnol, 75, (2000), 1066- 1072.

[35] Hasany, S.M., Saeed, M.N, A kinetic and thermodynamics study of the silver sorption onto manganese dioxide from acid solutions, Sep, Sci, Technol, 27, (1992), 1789-1800.

- [36] Hobsen, J.P, Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapour pressure, *J, Phys, Chem*, 73, (1969), 2720-2727.
- [37] Akcay, M, Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations, *J, Colloid, Int, Sci*, 296, (2006), 16-21.
- [38] Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y. Indraswati N., Ismadji S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162, (2009) 616–645
- [39] Lagergren, S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handlingar* 1898,, 24, (1898), 1-39.
- [40] Lataye, D. H., Mishra, I. M. & Mall, I. D. Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3): (2008). 35-46.
- [41] A.S. Mestre et al., Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal, *Chemical Engineering Journal* 253 (2014) 408–417 .
- [42] K. Mphahlele, et al., Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method, *J. Environ. Chem. Eng.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.018>
- [43] L.R. Rad, I. Haririan, F. Divsar, Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: single and binary systems, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>
- [44] Ho, Y.S., McKay, G, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, (1999), 451–465.
- [45] YEDDOU, N. & BENSMAILI, A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1–3): (2005). 499-508.
- [46] Weber, W.J., Morris, J.C, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, (1963), 31-63.
- [47] Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L., Pinto G.A.S., biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minra. Eng*, 380-387, 19 (2006).
- [48] D.G. Myszka, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic analysis of macro-molecular interactions with Biacore, in: G.K.A . Michael, L. Johnson (Eds.), *Methods in Enzymology*, Academic Press, ( 2000) , pp. 325 –340.

- [49] A. Kara, E. Demirbel, N. Tekin, B. Osman, N. Besirli, Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 612–623.
- [50] Abdel Salam, M. Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water, *Colloids Surf. A* Volume 419, (2013), Pages 69-79.
- [51] Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, (2002) 29-46.
- [52] Cayllahua J. E. B., de Carvalho R. J. and Torem M. L. Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel (II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*. *Minerals Engineering*, 22, (2009). 1318–1325.
- [53] Z. Zawani, L. Chuah, T.S.Y. Choong, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the palm kernel shell activated carbon, *Eur. J. Sci. Res.* 37(1) (2009) 67–76.
- [54] I.I. Fasfous, E.S. Radwan, J.N. Dawoud, Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the sorption of tetra-bromo-bisphenol A on multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 256 (23) (2010) 7246–7252.
- [55] K. Vijayaraghavan, D. Prabu, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 558–564.
- [56] Ramamoorthy Ramasamy, Renganathan Sahadevan, Velan Manikam, Dharmendra Kumar Mahendradas, and Raajenthiren Muniswamy, Biosorption of Acid Blue 5 by Biomass Derived from *Eichhornia crassipes*: Batch and Column Study, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* Vol. 6 (2008), Article A67.
- [57] A.B. Pérez Marín, M.I. Aguilar, V.F. Meseguer, J.F. Ortuno, J. Sáez, M. Lloréns A.B. Pérez, Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 199–206.
- [58] R. Apiratikul, P. Pavasant, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2766–2777.
- [59] K. Vijayaraghavana, J. Jegamb, K. Palaniveluc, M. Velana, Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 177–184.
- [60] Tufenkji, N.; Elimelech, M. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. *Langmuir*. (2004), 20, 10818 – 10828

- [61] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Proc. Biochem.* 39 (2003) 599–613.
- [62] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 4363–4372.
- [63] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1466–1664.
- [64] W.H. He, G.C. Lu, J. Cui, L.M. Wu, L.B. Liao, Regeneration of spent activated carbon by yeast and chemical method, *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (2012) 659–664.
- [65] X.Y. You, L.Y. Chai, Y.N. Wang, Y.R. Su, N. Zhao, Y.D. Shu, Regeneration of activated carbon adsorbed EDTA by electrochemical method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 855–860.
- [66] C.H. Weng, M.C. Hsu, Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 227–236.
- [67] Y.Q. Guo, E.D. Du, The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant, *Energy Procedia* 17 (2012) 444–449.
- [68] K.S. Irfan, P. Pascaline, B.J. Alappat, Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1733–1738.
- [69] Séminaire de Gruttée, Application des procédés d'adsorption, (1981).
- [70] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Microwave-assisted regeneration of activated carbon, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 234–240.
- [71] Song Cheng, Jian Wu, Hongying Xia, Jinhui Peng, ShiXing Wang & Libo Zhang, Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response surface methodology, (2015): *Desalination and Water Treatment*.
- [72] : Ghedira K (1995) Études des parties aériennes d'*Ajuga iva* (L.) Schreb. et des écorces de racines de *Zizyphus lotus* (L.) Desf., thèse d'État ès sciences pharmaceutiques, faculté de pharmacie, Monastir (Tunisie) [Google Scholar](#).
- [73] : Garnier G, Bezanger-Beauquesne L, Debraux G (1961) Ressources médicinales des régions tempérées. Maloine, Paris [Google Scholar](#).
- [74] : Cronquist A (1981) An integrated system of classification of flowering plants. Columbia University Press, New York [Google Scholar](#).

[75] : Takhtajan A (1969) Flowering plants. Origin and dispersal. Oliver & Boyd, Edinburgh [Google Scholar](#).

[76] : Penso G (1983) Index plantarum medicinalum totius mundi orumque synonymorum. OEMF, Milan [Google Scholar](#).

[77] : Quezel P, Santa S (1963) Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Éditions du CNRS, Paris [Google Scholar](#).

[78] TRAORE.S,Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation : le cadmium, le cuivre, et le plomb, Faculté de médecine de pharmacie et d'odontostomatologie(FMPOS) Bamako .MALI 2006-2007

[79].Sobhy MY. Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk. Chem Cen J. (2014), Selma dos Santos Melo , Joel Estevão de Melo Diniz , Jonilson Heslei Guimarães , Josivan da Silva Costa ,et al., Production and characterization of absorbent heat from the bark of residual Brazil nut bark ( Bertholletia Excelsa l. ),Chemistry Central Journal, (2015), 9:36 DOI 10.1186/s13065-015-0114-3

[80] Quesada-Penate I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U.J., Wilhelm A.M., Delmas H., Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated Carbons, J. Hazard. Mater., 221– 222 (2012) 131– 138.

[81] Diasa J.M., Alvim-Ferraza M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review., J Environ Manage (2007), 85: 833–46.

[82] Marco-Urrea, E., Radjenovic, J., Caminal, G., Petrovic, M., Vicent, T. & Barceló, D., Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibrac acid by a biological Fenton-like system mediated.

[83] Susmita et Krishna, 2008. SUSMITA. S. G.et KRISHNA. G., (2008) J. Environmental. Management. 87, 46–58.

[84] Bedjilel Djilali, Contribution à la valorisation des noyaux de dattes et des grignons d'olives comme charbon actif dans l'adsorption des métaux lourds :Essais sur les eaux issues des rejets industriel Université de Blida1 **Juin 2016**

[85] Mancuso T.F. Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, ( 1991), 343-356

[86] Aldhaheri,G, Alhadrami, N, Aboalnaga, I, Wasfi, M, Elridi, Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, Food Chem (86), (2004), 93-97.

[93] (Youcef et Achour, 2006 ; Youcef et al, 2011 ; Siéwé et al, 2015)

[94] Ouakouak. Ak, Youcef .L .Adsorption Of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions On Powder Activated Carbon And A Sodique Bentonite .Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°27, Sept 2016, pp. 39-61

[95] Ozer A., Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J.Hazard.Mater*, 262-269,**146 (2007)**.

[96] Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc*, 1361–1367, **40 (1918)**.

[97] Freundlich., H.M.F, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* **57 (1906)** 385–470.

[98](Hameed B.H., , Al Ahmed A.T.M. Din., Adsorption of methylene blue onto bombo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies,*J.Hazard.Mater*, 819-825,**141(2007)**.

[99] (Hameed B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low –cost adsorbent for removal of methylene blue, *J,Hazard,Mater*,**162 (2009)**939-944).

[100] Hameed B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low –cost adsorbent for removal of methylene blue, *J,Hazard,Mater*,**162 (2009)**939-944

[101] [R.Baccar, M.Sarra, J.Bouzid?M .Fiki, P.Blanquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbons prepared from agricultural by product ,*Chem.Eng,J* 211-212(2012) 310-317] .

[102] Mimura A.M.S., A. Vieira T.V., Martelli P.B., F. Gorgulho H., Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and Zn , *Quím. Nova* **33 (2010)** 1279–1284.)