

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique
Référence :...../ 2018

جامعة محمد خيضر- بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع:...../ 2018



Mémoire de Master

2^{ème} année

Spécialité : Hydraulique

Option : Hydraulique urbaine

Thème :

Possibilité de l'élimination du cuivre en présence du zinc par adsorption sur charbon actif

Etudiante :

KHERFI soundous

Encadreurs :

Pr. GEURGAZI Saâdia

co- encadreur :

Youcef Soufiane

Promotion: Juin 2018

Résumé :

L'objectif principal de notre étude est consisté à étudier les performances du procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains dans l'élimination du cuivre en combinaison binaire avec zinc. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée. Les résultats des essais d'adsorption ont montré que : La cinétique d'adsorption est assez long et est de 4 heures pour les deux charbons actifs. Ce temps correspond à une élimination de l'ordre de 93,17% et de 83,03% respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. Ce qui correspond à une efficacité de l'adsorption du cuivre sur charbon actif en poudre et donc au minimum des teneurs en cuivre résiduel $< 2 \text{ mg/l}$, selon la norme de potabilité. Le modèle cinétique pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption du cuivre en combinaison binaire avec le zinc. Pour la diffusion intraparticule, la première étape sont plus élevés que celles de la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la première phase de la cinétique. L'efficacité du traitement du cuivre diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc. Les meilleurs rendements sont obtenus pour des $\text{pH} > 6$ et l'efficacité du traitement a subi une augmentation avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et la masse du charbon actif en poudre et en grains.

Mots clés : Cuivre, Zinc, Adsorption, Charbon actif en poudre, Charbon actif en grains

ملخص

الهدف الرئيسي من الدراساتنا هو دراسة عملية الامتزاز الكربون المنشط على شكل مسحوق و حبيبات في القضاء على النحاس اثناء وجود ثنائية مع الزنك . اجريت الاختبارات في المحاليل الاصطناعية من الماء المقطر. أظهرت نتائج اختبارات الامتزاز أن حركية الإمتزاز طويلة وهي 4 ساعات بالنسبة للكربون المنشطين تقابل هذه مردودية إزالة 93.17% و 83.03% على التوالي للكربون المنشط على شكل مسحوق والحبيبي. وهذا يتوافق كفاءة امتزاز النحاس على مسحوق الكربون المنشط ، وبالتالي قيمة النحاس المتبقية $> 2 \text{ مغ / ل}$ ،توافق معيار المياه الصالحة للشرب . النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية هو أفضل نموذج يصف حركية امتزاز النحاس في وجود ثنائية مع الزنك. و نموذج الانتشار بين الحبيبات يؤكد ان الخطوة الأولى اعلى من الخطوة الثانية ، وهذا يدل على سرعة المرحلة الأولى من الحركية. الا ان كفاءة المعالجة النحاسية تنخفض قليلاً مع زيادة محتوى الزنك. المعالجة فعالة عندما يكون الرقم الهيدروجيني $\text{pH} > 6$. كما انه تم الحصول على أفضل مردود عند زيادة كتلة مسحوق الكربون الحبيبي والنشطين وكذلك مع زيادة في سرعة التحريك.

الكلمات المفتاحية : النحاس ، الزنك ، الامتزاز ، الكربون المنشط مسحوق و حبيبي

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercions Dieu Tout Puissant, Pour toute la puissance qu'il nous a donnée Pour réaliser ce modeste travail.

Nous exprimons notre plus vif remerciement à notre encadreur Pr. GEURGIZI Saadia qui nous a aimablement orienté et assidûment dirigé notre travail.

Nous présentons aussi nos sincères remerciements au président du jury et le membre du jury examinateur qui ont l'honneur de participer au jury de ce travail.

Et enfin nous remercions l'ensemble, des enseignants et collègues de notre promotion, qui nous Ont aidés à réaliser ce modeste travail.

Merci à tout

Dédicaces

e dédie cet humble travail:

À mes parents, ma mère,

À mes chers frères et sœurs,

À tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail

Pour tous mes collègues et amis,

Pour tous ceux que j'aime.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie I : Partie Bibliographique

Chapitre I Généralités sur le cuivre et le zinc

I.1. Introduction.....	3
I.2. Cuivre.....	3
I.2.1. Généralités et origine du cuivre.....	3
I.2.1.1 Généralités sur le cuivre.....	3
I.2.1.2 Origine du cuivre.....	4
I.2.2. Caractéristiques (physiques et chimiques du cuivre.....	5
I.2.2.1. Propriétés physiques.....	5
I.2.2.2. Propriétés chimiques.....	5
I.2.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement.....	7
I.2.3.1. Effet sur la santé.....	7
I.2.3.2. Impact sur l'environnement.....	8
I.2.4. Cuivre dans les eaux algériennes.....	9
I.2.5. Normes de potabilité de cuivre dans l'eau.....	10
I.3. Zinc.....	10
I.3.1. Généralités et origine du Zinc.....	10
I.3.2. Caractéristiques physico-chimiques du zinc.....	11
I.3.3. Principale utilisation du zinc.....	12
I.3.4. Effet du zinc sur l'homme et l'environnement.....	13
I.3.4.1. Effet sur la santé.....	13
I.3.4.2. Effet du zinc sur l'environnement.....	13
I.3.5. Normes de potabilité et de rejets industriels.....	14
I.3.6. Cas de pollution des eaux par le zinc en Algérie.....	15
I.4. Conclusion.....	16

Chapitre II

Généralités sur le procédé d'adsorption

II.2. Définition du procédé d'adsorption.....	17
II.2.1 Types d'adsorption.....	18
II.2.1.1 adsorption chimique (chimisorption).....	18
II.2.2.2 Adsorption physique (physisorption).....	19
II.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	19
II.4. Cinétique d'adsorption et modélisation.....	21
II.4.1 Modèle pseudo-premier ordre.....	22
II.4.2 Modèle pseudo-second ordre.....	23
II.4.3. Model de diffusion intra particulaire.....	24
II.5. Mécanismes d'adsorption.....	25
II.5.1. Les conditions d'équilibre.....	25
I.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
II.5.2.1. Isotherme de Freundlich.....	25
II.5.2.2. Modèle de Langmuir.....	26
II.6. Généralité sur le charbon actif.....	29
II.6.1. Définition du charbon actif.....	29
II.6.2. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs.....	31
II.6.2.1. Description physique.....	31
II.6.2.2. Description chimique.....	31
II.7. Mise en œuvre du charbon actif.....	32
II.8. Conclusion.....	32

Partie II

Partie Expérimentale

Chapitre I

Procédure expérimentale

I.1 Introduction.....	34
I.2 Préparation des réactifs et méthode de dosage.....	34
I.2.1 Préparation des réactifs.....	34
I.2.2 Dosage de cuivre.....	34

I.3. Essais d'adsorption.....	36
I.3.1. Caractéristique des adsorbants utilisés.....	36
I.3.2 Description des essais d'adsorption.....	37
I. 4. Conclusion.....	38

Chapitre II

Résultats et discussions

Introduction.....	39
2.2. Résultats et discussion.....	39
2.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre seul.....	39
2.2.1.1 Modèles cinétiques pseudo-premiers ordres et pseudo-second ordre.....	41
2.2.1.1 Diffusion intra particule.....	43
2.2.2 Effet de la teneur initiale en zinc.....	44
2.2.3 Effet du pH.....	46
2.2.4 Effet de la vitesse d'agitation.....	50
2.2.5 Effet de la dose du charbon actif.....	52
2.3. Conclusion.....	54
Conclusion générale.....	55

Références Bibliographiques.....	
---	--

Listes des figures

Figure 1	Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix	7
Figure 2	Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu.	7
Figure 3	Différents modes de rétention d'un élément au sein d'un solide.	18
Figure 4	Différents types d'isothermes	27
Figure 5	Principes de fabrication des charbons actifs.....	30
Figure 6	Les formes principales du charbon actif	31
Figure 7	Dosage du cuivre par colorimétrie, électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B).	35
Figure 8	Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par potentiométrie	36
Figure 9	Essais de l'adsorption	37
Figure 10	Evolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction du temps d'agitation	40
Figure 11	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du cuivre sur le charbon actif ($[Cu^{2+}]_o = 10 \text{ mg/l}$; $CA = 4 \text{ g/l}$) ...	41
Figure 12	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions cuivre sur le charbon actif ($[Cu^{2+}]_o = 10 \text{ mg/l}$; $CA = 4 \text{ g/l}$).	42
Figure 13	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du cuivre sur chaque charbon actif ($[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$; $[Charbon \text{ actif}] = 4 \text{ g/l}$)	43
Figure 14	Variation de l'efficacité d'élimination du cuivre par adsorption sur charbon actif en fonction de la variation de la teneur initiale en zinc	45
Figure 15	Evolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur CAP en fonction du pH de traitement sans et en présence du zinc	47
Figure 16	Evolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur CAG en fonction du pH de traitement sans et en présence du zinc	47
Figure 17	Diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre en solution aqueuse (JL 05-06 2PC , 2006)	48

Figure 18	Diagramme potentiel-pH simplifié du zinc en solution aqueuse (JL 05-06 2PC, 2006)	48
Figure 19	Diagramme de prédominance et d'existence des espèces de zinc (JL 05-06 2PC, 2006)	49
Figure 20	Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre par le CAP sans et en présence du zinc en fonction de la vitesse d'agitation.	51
Figure 21	Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre par le CAG sans et en présence du zinc en fonction de la vitesse d'agitation.	51
Figure 22	Comparaison entre l'efficacité de l'élimination du cuivre par les deux charbons actifs sans et en présence du zinc (Vitesse d'agitation = 900 tr/minutes).....	52
Figure 23	Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre en fonction de la dose du charbon actif en poudre.....	53
Figure 24	Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre en fonction de la dose du charbon actif en grains.....	53

Liste des tableaux

Tableau 1	Propriétés chimiques du cuivre	6
Tableau 2	Principales caractéristiques physicochimiques du Zinc	12
Tableau 3	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels ..	15
Tableau 4	Pollution de quelques types d'eaux algériennes par le zinc	15
Tableau 5	Différences entre l'adsorption chimiques et l'adsorption physique	19
Tableau 6	Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.	35
Tableau 7	Résultats optima de la cinétique d'adsorption du cuivre ($[Cu^{2+}]_0 = 10$ mg/l) sur les deux charbons actifs $[CA]_0 = 4$ mg/l.....	40
Tableau 8	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption cuivre sur le CAP ($[Cu^{2+}]_0 = 10$ mg/l); $CA = 4$ g/l)	42
Tableau 9	Paramètres du modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption du cuivre sur chaque charbon actif	44
Tableau 10	Caractéristiques physiques des deux cations étudiés (Kinraide et Yemiyahu, 2007 ; Sdiri, 2012)	46
Tableau 11	Espèces majoritaires ou exclusives en fonction du pH (JL 05-06 2PC , 2006)	48

Introduction générale

La pollution des milieux aquatiques constitue un problème environnemental sérieux car de nombreuses activités anthropiques continuent à générer des polluants divers, ce qui engendre la dégradation de l'environnement et limite la possibilité de l'utilisation des ressources hydriques. Les polluants des eaux naturelles peuvent être d'origine domestique, industrielle (hydrocarbures, métaux lourds, produits pharmaceutiques ...) ou agricole (pesticides, engrais,...).

Les métaux sont des espèces hautement toxiques même à de faibles concentrations. Ces éléments peuvent être distingués des autres polluants, car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants ([An et al, 2001](#)).

Parmi les nombreux métaux lourds qui peuvent se trouver dans une eau de surface on pourra citer le cuivre et le zinc qui font l'objet de notre étude.

Ces deux métaux se trouvent dans nos eaux de surface à des concentrations variables soit par voie naturelle et/ou anthropique.

Le cuivre et le zinc peuvent créer des graves problèmes vis-à-vis de la santé humaine, sols et environnement.

La réglementation devient de plus en plus stricte, ce qui oblige l'industrie à traiter leurs effluents avant de les introduire dans les réseaux publics ou leur rejet dans le milieu naturel.

En effet, la récupération des métaux lourds dans les rejets industriels constitue une préoccupation majeure, afin de se conformer aux normes des eaux épurées et d'éviter tout risque sanitaire lié à la contamination des ressources en eau potable par ces produits.

Il existe plusieurs méthodes pour la séparation des éléments traces métalliques des solutions aqueuses. Elles sont basées sur la précipitation chimique, l'échange ionique, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, ou des procédés membranaires. L'application de ces processus est souvent limitée en raison de contraintes techniques ou économiques ([Veglio et al, 2003](#)).

Le procédé d'adsorption a prouvé leur efficacité pour l'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses ([Abollino et al, 2003](#) ; [Bouhamed et al, 2012](#) ; [Ouakouak et Youcef, 2016](#)).

Introduction générale

Actuellement, le charbon actif est largement utilisé comme adsorbant à l'échelle internationale. Il constitue un support très puissant pour la rétention d'une gamme large de polluants. Le charbon actif possède de bons caractéristiques texturales et structurales qui lui confèrent une meilleure capacité d'adsorption.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente étude, qui porte sur la possibilité d'élimination de cuivre avec examen de l'effet compétitif d'un autre cation métallique qui est le zinc. Nous allons tester le pouvoir adsorbant de deux charbons actifs commerciaux de différentes caractéristiques (un charbon actif en poudre et l'autre granulé).

Les solutions étudiées sont des solutions synthétiques de cuivre et de zinc en eau distillée. L'influence de quelques paramètres influant l'adsorption tels que le temps d'agitation, le pH, la dose de l'adsorbant et la teneur initiale en métal) vont être également étudiés.

Pour aboutir à notre objectif, ce travail se présente en deux parties :

La première partie relative à une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres :

- Généralités sur la pollution des eaux par le cuivre et le zinc
- Théorie de l'adsorption

La seconde partie sera consacrée à la présentation des essais expérimentaux et elle comportera deux chapitres.

- Procédure expérimentale
Etude de la possibilité d'élimination du cuivre en présence du zinc par adsorption sur charbon actif

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui donnera un rappel sur l'objectif de ce mémoire avec un récapitulatif de tous les résultats des essais réalisés dans le cadre de ce travail.

- **Abollino .O, Aceto .M, Malandrino .M, Sarzanini .C, et Mentasti .E (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- **An .H.K, Park .B.Y, et Kim .D.S, (2001).** Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- **Bouhamed .F, Elouear .Z, et Bouzid .J (2012).** Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, N° 43, pp. 741–749.
- **Vegliò .F, Esposito .A, et Reverberi .A.P (2003) ,** Standardisation of heavy metal biosorption tests: Equilibrium and modelling study, *Process Biochemistry*. 38 (2003) 953–961. doi:10.1016/S0032-9592(02)00235-2.
- **Ouakouak .A, et Youcef .L(2016),** Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, *Larhyss Journal*. 27 (2016) 39–61

I.1. Introduction

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

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

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement (<https://www.lenntech.fr/bibliotheque/index.htm>).

Dans ce contexte, le présent chapitre s'intéresse à deux métaux à savoir le cuivre et le zinc dont nous allons faire une synthèse bibliographique sur ces deux métaux. Pour aboutir à notre objectif on va marquer leurs origines, effets toxiques sur l'environnement et la santé humaine en particulier, leurs utilisations ainsi que la présence de la pollution des quelques types d'eaux algériennes par le cuivre et le zinc.

I.2. Cuivre

I.2.1. Généralités et origine du cuivre

I.2.1.1 Généralités sur le cuivre

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante.

Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre ([Olivier, 2005](#)).

Le cuivre est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd ([Wei et Ying, 2006](#)); il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu_2S), la chalcopyrite (CuFeS_2) et la bornite (Cu_3FS_3) ou oxydé sous forme

malchite $[\text{CuCO}_3(\text{OH})_2]$, le chrysocolle $[\text{CuSiO}_3, \text{H}_2\text{O}]$ et la chalcantile $[\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}]$. C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs.

On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine (**Edeline, 1993, Messeaouda, 2015**).

I.2.1.2 Origine du cuivre

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs . Elle est e l'ordre de 50ppm. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires (**Subramaniam et al, 2003**).

On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. On peut citer aussi : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Les teneurs les plus élevées ($> 80\text{mg/kg}$) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup de cuivre (**Baize, 1997**). Parmi les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grés, sable) (**Kadem Dhaou-El-Djabine, 2005**). Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées.

II.2.2. Caractéristiques (physiques et chimiques du cuivre)

II.2.2.1. Propriétés physiques

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées ($a = 0,366$ nm). C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité, mais cette conductivité est très affectée par les éventuelles impuretés (phosphore, arsenic et aluminium notamment). Les atomes étrangers déforment le réseau et rendent plus difficile le transport des électrons.

Les caractéristiques mécaniques du métal pur sont moyennes ; elles le situent loin derrière l'acier, mais avant les métaux mous (zinc, plomb, étain). Sa dureté est 3 dans l'échelle de Mohs, la résistance à la traction est faible et l'allongement important. Les propriétés mécaniques du cuivre sont assez favorables à la mise en forme à chaud et à froid. Le cuivre et ses alliages présentent cette intéressante particularité que leurs caractéristiques mécaniques s'améliorent lorsque la température baisse.

De là leur utilisation comme matériaux cryotechniques dans l'industrie des gaz liquéfiés. Du côté des hautes températures, au contraire, ils présentent deux inconvénients : la résistance à l'oxydation décroît avec la température et les caractéristiques mécaniques diminuent dès 200°C pour le cuivre pur. Les cupronickels et les cupro-aluminiums sont, parmi les alliages de cuivre, ceux qui résistent le mieux aux températures élevées.

Pour ces alliages, la température limite est de l'ordre de 400 à 500°C selon le temps qu'ils demeurent à ces températures. Lorsqu'il faut associer résistance à la température et conductivité électrique, par exemple, on peut utiliser des matériaux composites.

<https://www.universalis.fr/encyclopedie/cuivre/2-proprietes-du-cuivre/>

I.2.2.2. Propriétés chimiques

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (**Hurlbut et Klein, 1982**).

Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (Soleimani.M, Kaghazchi. T .2008). Quelques propriétés chimiques sont présentées dans le tableau 1 (Gerçel. O, Gerçel .O.F .2007) .

Tableau 1. Propriétés chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

Il est important de noter que, les quantités relatives des diverses espèces de cuivre dépend du pH et de la présence d'autres contaminants organiques. A un pH supérieur à 7, il est plus soluble dans les eaux acides et précipite sous forme de Cu(OH)₂. Tandis qu'au pH caractéristique de l'eau douce et à des teneurs typiques en carbone inorganique, la plus grande partie du cuivre soluble est présentée sous forme de complexes de carbonates cuivriques (Gidas, 1998).

Le diagramme d'équilibres potentiel-pH établi par Pourbaix pour le système Cu-H₂O est représenté par la figure 1 (David, 2003). Tandis que, la figure 2 montre les différentes espèces du cuivre en fonction du pH (Weng et al., 2007).

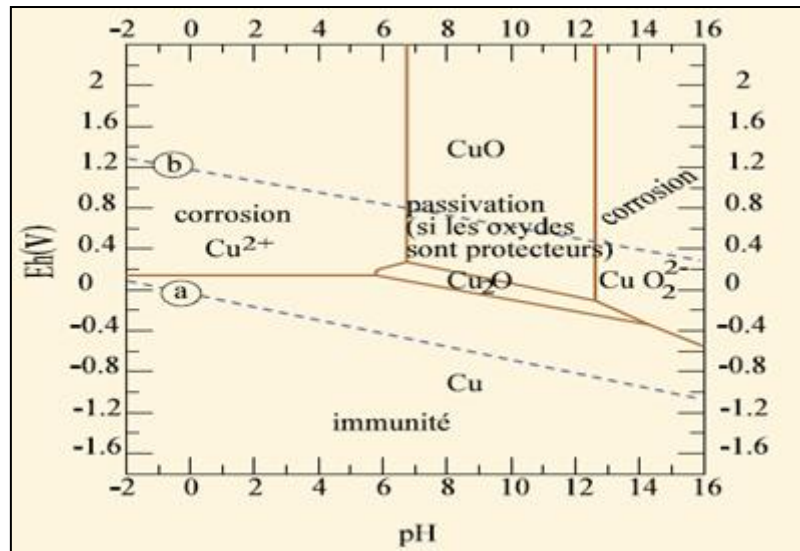


Figure 1: Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix (David, 2003).

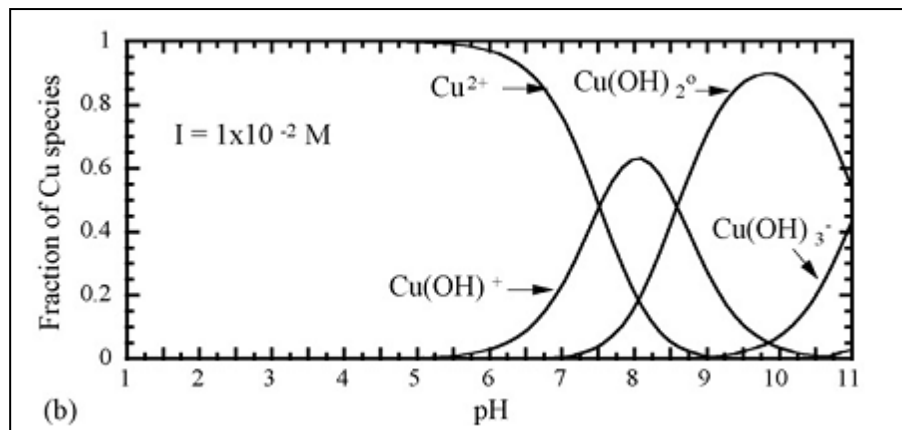


Figure 2: Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu (Weng et al., 2007).

I.2.3. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

I.2.3.1. Effet sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple) (Messeaouda, 2005). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque

jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol (Emsley, 1993).

Une exposition au cuivre à long terme entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées et même des crampes, des convulsions, voire la mort (Paulino et al., 2006). Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (Hosovski et al., 1990 ; (Messeaouda, 2005).

I.2.3.2. Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles (Bernard et al 1984)

Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol (Lespagnol et al., 2003). Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines (Messeaouda, 2005).

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux.

Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est

présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre (**Chaignon, 2001**). C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre.

Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des microorganismes et des vers de terre (**Chaignon, 2001 ; Messeouda, 2005**). La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations (**Arris, 2008**).

I.2.4. Cuivre dans les eaux algériennes

En (**2017 Ouakouak**) a bien marqué dans sa synthèse bibliographique que, les données disponibles sur la qualité de l'eau révèlent que plusieurs ressources en eau en Algérie sont polluées par des effluents industriels non traités. Il a enregistré que :

Dans le barrage Hammam (**Bouhrara Benadda et al. 2003**), ont bien indiqué des valeurs élevées des indicateurs de pollution tel que Cu^{2+} caractérisent un état de pollution extrême des milieux.

Les travaux de (**Menani et Zuita 2004**) montrent que les concentrations de cuivre varient entre 0,75 et 2,26 mg/l pendant la période d'Avril et Mai 2001.

Selon (**Djorfi et al, 2010**), au niveau de la décharge publique d'Annaba (Berka Zerga) (l'une des nombreuses décharges non contrôlées de l'Algérie). Les valeurs relevées en cuivre témoignent d'une contamination importante des eaux de la nappe. La valeur minimale de 4,05 mg/l est enregistrée au niveau de la source. Tandis que, la valeur maximale est de 26,74 mg/l.

I.2.5. Normes de potabilité de cuivre dans l'eau

Dans la bibliographie de (Missaoui 2018), il a bien indiqué que dans le journal officiel (JORA 2011) préconise une valeur maximale de 2 mg/L de cuivre dans les eaux de surface et de 0,05 mg/L dans les eaux souterraines. L'Organisation mondiale de la santé a établi une valeur guide de 2 mg/l pour le cuivre présent dans l'eau potable (OMS, 2004). Cette valeur a été déterminée à partir de plusieurs études épidémiologiques où la présence de cuivre dans l'eau potable a mené ou non à des symptômes gastro-intestinaux (Pizarro *et al.*, 1999 ; Araya *et al.*, 2001; Araya *et al.*, 2004; Olivares *et al.*, 2001; Zietz *et al.*, 2003). Cette valeur permet également une consommation quotidienne de 2 à 3 litres d'eau. L'OMS n'a pas jugé nécessaire d'appliquer un facteur de sécurité sur cette valeur.

I.3. Zinc

I.3.1. Généralités et origine du Zinc

Le zinc est un élément naturel, essentiel et indispensable à la vie de tous les organismes vivants. Le zinc, comme tous les métaux, est un élément naturellement présent dans l'environnement. On le retrouve à des concentrations variables dans les roches, de nombreux minéraux, le sol, l'eau, l'air et la biosphère (animaux et végétaux).

Comme tout élément naturel, le zinc suit un cycle de vie. Les roches et les sols contenant du zinc sont érodés par l'eau, la neige, la glace ou le vent, puis l'eau et le vent transportent le zinc érodé jusqu'aux lacs, rivières, mers ou océans où le zinc peut être stocké sous la forme de sédiments.

Les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les embruns marins ou les tempêtes de poussières et d'autres phénomènes naturels participent aussi à ce cycle de vie. Ils sont à l'origine des émissions naturelles de zinc dont la quantité annuelle est estimée à 5,9 millions de tonnes. Les émissions de zinc dues aux activités humaines sont quant à elles estimées à 57 000 tonnes par an, soit seulement 1 % des émissions naturelles (NERIS, 2000).

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones

portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure. (CASAS, Stelio, 2005).

I.3.2. Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30, de masse atomique 65,37 g.mol⁻¹ (tableau 2). Il occupe le 12^{ème} groupe et la période 4 dans le tableau périodique. Il existe 5 isotopes stables de zinc : ⁶⁴Zn (48,6%), ⁶⁶Zn (27,9%), ⁶⁷Zn (4,1%), ⁶⁸Zn (18,8%), ⁷⁰Zn (0,6%) (Moore, 1991).

Son nom dérive du nom zinke en ancien allemand, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable (ARRIS, 2008).

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable (Emsley, 1993).

Le zinc est un métal ductile de couleur bleu gris, il réagit avec les bases et les acides au contact de l'air. Il est classé comme le 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 70 mg/kg de matière sèche. Les principaux minerais de zinc sont des sulfures tel que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates (ZnCO₃), smithsonite ou calamine et des silicates tel que la willémitte (ZnSiO₄) (Moore, 1991 ; Larakeb, 2015).

Tableau 2 : Principales caractéristiques physicochimiques du Zinc (IZA, 1997).

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

I.3.3. Principale utilisation du zinc

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc.

Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles,) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11% (Duverneuil, 1999).

Il est aussi utilisé en agriculture (Anonyme, 2007), comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs.

I.3.4. Effet du zinc sur l'homme et l'environnement

I.3.4.1. Effet sur la santé

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

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

Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie.

De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires ([Baccara et al,2009](#)).

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

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

I.3.4.2. Effet du zinc sur l'environnement

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

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

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

Une importante quantité de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines (**Demiral et al., 2011**).

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

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

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

I.3.5. Normes de potabilité et de rejets industriels

Selon le journal officiel de la république algérienne (**JORA, 2000**) ; la concentration maximale en zinc ne doit pas dépasser 5 mg/l en eau de source. La république algérienne a même fixé les valeurs limites des rejets d'effluents industriels. Selon (**JORA, 2006**), les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels sont définies dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006).

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs Limites anciennes Installations
Zinc total	mg/l	3	5

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2008), la teneur en zinc est fixée entre 3 et 5 mg/l dans l'eau potable et à 5 mg/l pour l'eau de rejet. La norme canadienne (EPA, 1996) a limité la teneur en zinc dans l'eau potable et dans les eaux de rejet à 5 mg/l.

I.3.6. Cas de pollution des eaux par le zinc en Algérie

Dans la bibliographie de (Larakeb, 2015) a bien enregistré le danger de la pollution des eaux algériennes par le zinc à travers quelques études qui ont été résumé dans le tableau 4.

Tableau 4 : Pollution de quelques types d'eaux algériennes par le zinc

Stations	Zn (ppm)	Références Bibliographiques
Station1 (à l'amont d'oued el Htiba)	0,18	<i>Gaagai et Benchaiba, 2012</i>
Station3 (au niveau d'oued Tamagra)	0,58	
Station4 (sur la cuvette du barrage)	0,12	
C.P.G (commune Aïn Smara)	8	<i>Kerdoud, 2006</i>
GERMAN (ex C.C.E, commune Aïn Smara)	10	
S.N.V.I (Commune Constantine)	6	
Tannerie Hadj Arab (Commune Constantine)	4	
E.B.G.S (ex EMIB) Didouche Mourad	5	
Puits 1	2,016	<i>Mekaikia et al, 2007</i>
Puits 2	0,53	
Puits 3	2,93	

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une synthèse bibliographique sur deux métaux ayant une grande opportunité dans notre vie quotidienne. IL s'agit également du cuivre et du zinc.

Ces deux métaux ayant une origine naturelle et un autre anthropique gouverné par l'utilisation et le développement industrielle. Ces deux métaux ayant des effets toxiques vis-à-vis de la santé humaine, plante et l'environnement.

De ce fait et selon les normes recommandées par les organismes l'élimination de ces polluants est indispensable s'ils sont présents dans les eaux.

- **Arris .S (2008)**. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, Université de Constantine
- **Baccara . R ,Bouzida .J, Fekib. M et Montiola .A, (2009)**. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1522-1529.
- **Benadda I., Errih .M et Chiboub F. A. (2003)**. Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager, colloque international Oasis, Eau et Population, Biskra, Algérie.
- **Bendada Kh et Boulakradeche .M. W (2011)** . Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds . Mémoire de Master en Sciences de la matière . Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B)
- **Bernard daigle et b. sc , (1984)**. distribution du cuivre dans l'eau et les sédiments de la baie de beancour , thèse de doctorat en la maîtrise es sciences (environnement ,université du quebec memoire
- **Casas, Stello. (2005)**. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin,314p.
- **Chaignon .V (2001)**. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix- Marseille.
- **David .D (2003)**. Matériaux., Analogues, archéologiques et corrosion, Edition Bio intelligence service. Paris. 76 p.
- **Demiral . H , Demiral .I, B. K. lue et Fatma Tûmsek(2011)**, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *chemical engineering research and design*. 89 206-213
- **Djorfi .S , Foufou .A, Majour .H, Bellolou .L, Hani .A et Djabri .L (2010)**.Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zeid, N° 8, 150-157
- **Duverneuil .F. B et Chaffot .C (1999)**. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 1999.
- **Edeline .F, (1993)** . Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, *tribune de l'eau* N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège 1993
- **Emsley .J (1993)**. Les éléments chimiques », Édition polytechnica, Paris
- **EPA. U.S (1996)**. ICR microbial laboratory manual. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (EPA/600/R-95/178).
- **Gaagai .A et Benchaiba .L (2012)**. Etude de la pollution des eaux de surface du bassin versant du barrage de Babar sur oued el Arab est de l'Algérie, science lib éditions Mersenne, Vol. 4, N ° 120402, Algérie, p1-6.

- **Gerçel .O,et Gerçel .H.F(2007)**, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 289-297
- **Gidas .M.B (1998)**. Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal, Canada.
- **Hosovski .E, Viakovic .A et Sunderic .D.J (1990)**. Kidney injuries due to inhalation of copper dust and
- **INERIS, (2000)**. Naturally oxidizing metal surfaces environmental effects of copper and zinc in building applications » Ed Heinz Hullmann, 2003 « Zinc » Fiches de Données Ecotoxiques et Environnementales.
- **IZA.(1997)**. Le zinc dans l'environnement 2ème édition. Document publié par l'Association Internationale du Zinc, p1-18
- **JORA. (2000)**. Journal officiel de la république algérienne n51 du 20 Joumada Al Oula 1421 correspondant au 20 Aout 2000, annexe 2.
- **JORA. (2006)**. Journal officiel de la république algérienne n°27 , Decret exécutif du Mercredi 27 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 26 avril 2006
- **JORA.(2011)** Journal officiel de la république algérienne. Décret exécutif du 19 Juin. 34, Algérie
- **Kadem Dhaou-El-Djabine, (2005)**. Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-hadjar – annaba – est algérien). influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux , thèse de doctorat en sciences de la nature et de la vie , université de mentouri de constantine .
- **Kerdoud .S (2006)**. Le bassin versant de Beni Haroun eau et pollution, mémoire de magister en aménagement du territoire option : géomorphologie. Université de Mentouri-Constantine. Algérie, p 1-161.
- **Larakeb .M (2015)**. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation . Thèse de Doctorat en Hydraulique . Université Mohamed Khider – Biskra
- **Lespagnol .G (2003)**. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet
- **Mekaikia.M, Belabbed .B. E, Djabri .L, Hani .A et Laour .R (2007) .** Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines, courrier du savoir – N°08, p 97-99.
- **Menani .M. R et Zouita .N (2004)**. Etude de la pollution de la plaine alluviale d'El Madher par les rejets de la ville de Batna (Nord- Est Algérie), Colloque International Terre et Eau, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).
- **Messeaouda .S (2015)**. Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Sciences de la Nature et de la Vie. Université de Mustapha Stambouli, Mascara.
- **Moore .J.W(1991)**. Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities springer- verlag, new York, p1-334.
- **O.M.S (2004)** Guidelines for drinking-water quality, 3rd Ed., Vol.1, Recommendation, Genève .

- **O.M.S (2008)**. Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. volume 1. recommendation, Geneva.
 - **Olivier .A (2005)**. Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.
 - **Paulino .A.T, Minasse .F.A.S, Guilherme .M.R, Reis .A.V, Muniz .E.C et Nozaki .J (2006)**. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.*, 301, 479–487.
 - **Salvarredy_Aranguren et M.M (2008)** , contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de milluni (andes boliviennes) par des déchets miniers. approches géochimique, minéralogique et hydrochimique , Thèse de Doctorat En Sciences de La Terre et Environnement ,Université de Toulouse .
 - **Sedira .N(2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes . MEMOIRE de MAGISTER en chimie physique et analytique . Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
 - **Soleimani .M et T. Kaghazchi(2008)**, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology*. 99 5374-5383.
 - **Subramaniam .K, Vithayaveroj .V, Yiacoumi .S et Tsouris .C (2003)**. Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions : surface charge and sorption equilibrium modeling. *Colloid and Interface Science*. Vol. 268, pp. 12-22.
 - **Wang .Y, Gao .B.Y, Yue .W.W et Yue .Q.Y (2007)**. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A*, Vol. 308, pp. 1–5.
 - **Wei .Q et Ying .Z (2006)**. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 483–488.

 - (<https://www.lenntech.fr/bibliotheque/index.htm>).

 - <https://www.universalis.fr/encyclopedie/cuivre/2-proprietes-du-cuivre/>
-

II.1 Introduction

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de traitement efficace et de choix pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé pour enlever les phénols, les hydrocarbures saturés qui sont des molécules insolubles difficilement attaquables par l'ozone, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensio-actifs...Mais, il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir d'une part, l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. D'autre part, les différents modèles gouvernant les mécanismes d'adsorption.

II.2. Définition du procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface. On dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. C'est un phénomène toujours exothermique.

De ce fait, l'étude des liquides d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption. Celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide. La figure 3 présente les différents modes de rétention d'un élément au sein d'un solide ([Manceau et al., 2002](#))

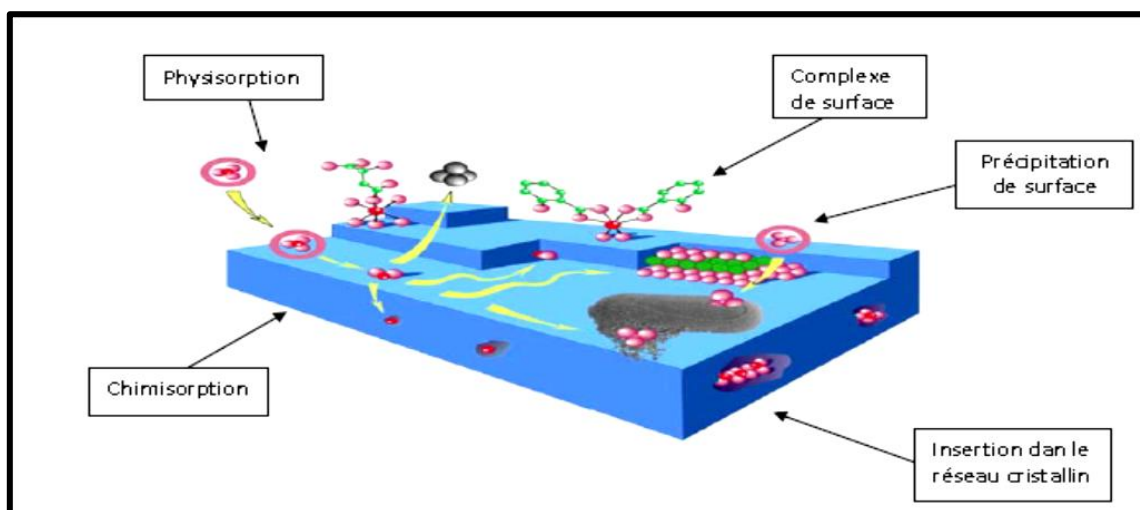


Figure 3 : Différents modes de rétention d'un élément au sein d'un solide (Manceau et al, 2002)

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (Manole, 2007):

Etape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Très lente.

II.2.1 Types d'adsorption

II.2.1.1 adsorption chimique (chimisorption)

C'est un processus résultant d'une réaction avec formation de liens chimiques (liaisons covalentes ou ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Calvet, 1980).

La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol

II.2.2.2 Adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls ([Desjardins, 1997](#)).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} tous au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé ([El Azzouzi, 1999](#) ; [El Madani, 2004](#)). Le tableau 5 présente les différences qui existent entre l'adsorption chimiques et l'adsorption physique.

Tableau 5 : Différences entre l'adsorption chimiques et l'adsorption physique

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Types de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van Der Walls
Température du processus	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
Désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Très lente	Rapide
Chaleur d'adsorption	Supérieur à 10 Kcal/mole	Inférieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Elevée	Faible
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches

II.3. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

a) La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

b) nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance. Donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

c) nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

d) Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution.

Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

e) Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

II.4. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu ([Guignard, 1992](#)).

L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente ([Degremont, 1996](#) ; [Perche, 2004](#)).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire ([Ho et Mckay, 2002](#)).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (Errais ,2011):

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

II.4.1 Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la sorption à un 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 (Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011), il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible.

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (Ho et al, 2000):

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

Où : k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites :

($q_t = 0$ à $t=0$, et $q_t = q$ à $t = t$), nous donne l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$$\log(q_e - q_t) = f(t) \quad \text{avec} \quad \left(-\frac{k_1}{2,303}\right) \text{ est la pente de cette droite.}$$

II.4.2 Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles ou d'autres adsorbants. Selon (Ho et McKay, 2002), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

Dans ce cas, le modèle pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (Ho et Mc Kay, 1998):

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

Où : k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

En intégrant cette l'équation entre les instants initiaux (à $t = 0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / qt = f(t)$, où $1/q_e$ est la pente de cette droite.

II.4.3. Model de diffusion intraparticulaire

Selon **Kumar et al. (2010)**, la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes .

Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par **Weber et Morris (1963)**:

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

Où: k_{int} : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. min^{1/2}).

Ci : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection Ci .

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $qt=f(t^{1/2})$ sera linéaire.

Si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (**Deng et Shi, 2015**).

Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (**Kumar et al., 2010**).

II.5. Mécanismes d'adsorption

II.5.1. Les conditions d'équilibre

Il s'agit de décrire l'importance de la fixation du composé sur la surface de l'adsorbant. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes.

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration d'un élément en solution à celle du même élément dans la phase solide. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisées comme modèle pour étudier l'adsorption de plusieurs polluants organiques et inorganiques ainsi que métalliques sur différents matériaux poreux (Leclerc, 1995).

II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.5.2.1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est considérée comme le modèle le plus communément utilisée. Il s'applique à plusieurs cas, notamment, le cas de l'adsorption multicouche, sur la surface, avec une possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich est généralement donnée par l'équation suivante (Freundlich., 1906) :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;
- K_f : capacité d'adsorption (L/g) ;
- n : intensité d'adsorption ;

II.5.2.2. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante de Langmuir (1/mg)

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan (forme I) :

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

- Selon la représentation de Weber (forme II) :

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

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Une et une seule entité adsorbée par site ;
- Une énergie d'adsorption constante ;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque RL est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque RL = 1, défavorable pour RL >1 et irréversible si RL=0.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (4) présente cette classification.

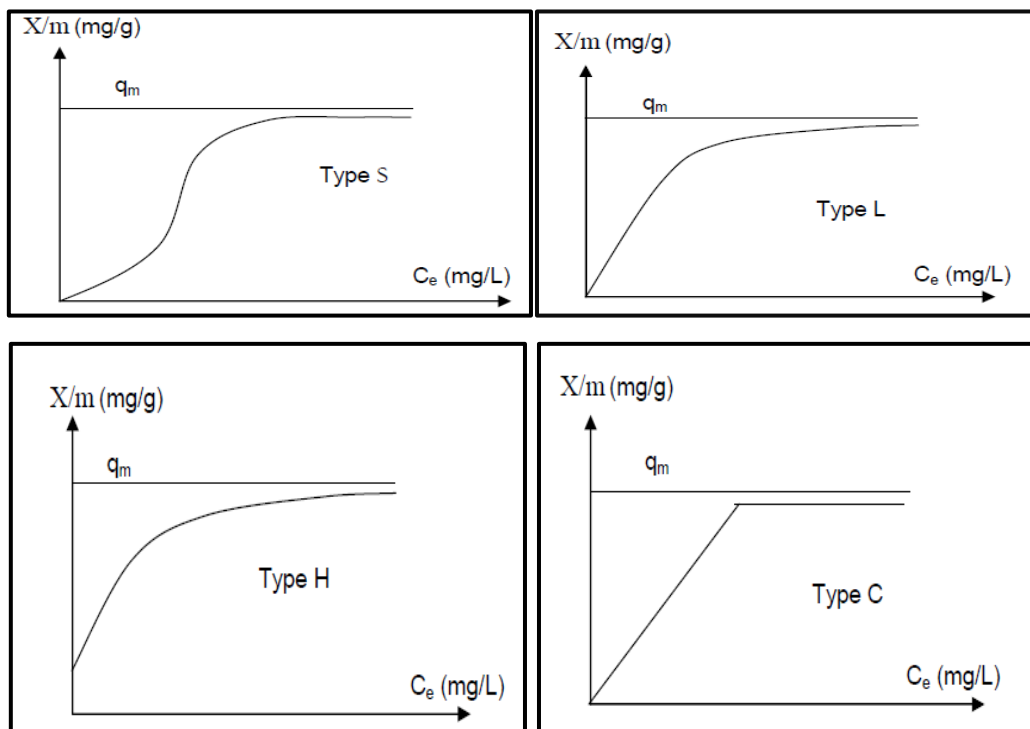


Figure 4: Différents types d'isothermes

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

A - Classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

B- Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

C- Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

D- Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

II.6. Généralité sur le charbon actif

II.6.1. Définition du charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant ([Zhang, 2005](#) ; [Macia, 2008](#) ; [Gueye, 2009](#)) ; obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...).

Toutes matières premières organiques qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif.

Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif ([Valix et al., 2006](#)).

Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

La figure 5 présente un organigramme explicatif de l'activation physique et chimique du charbon actif.

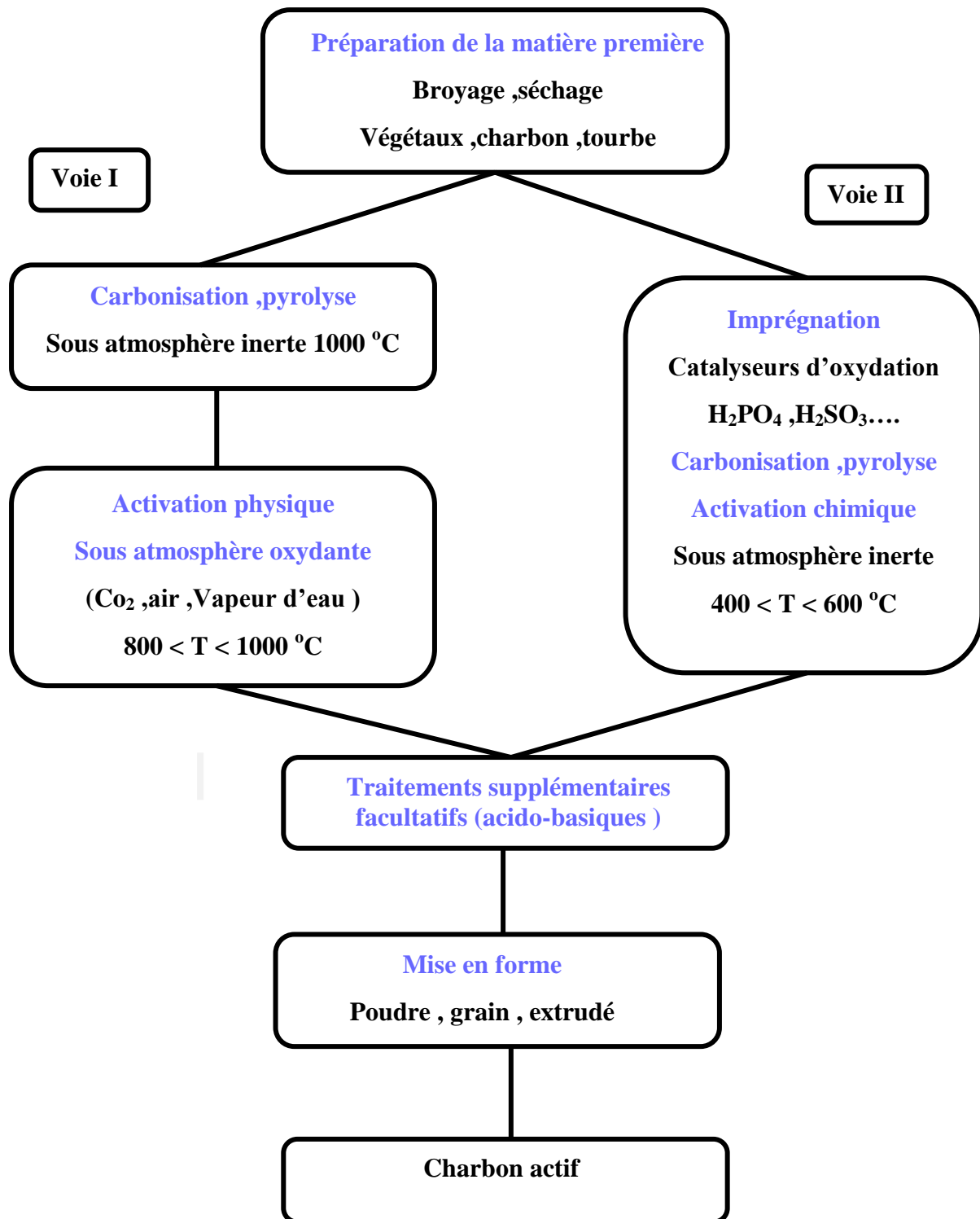
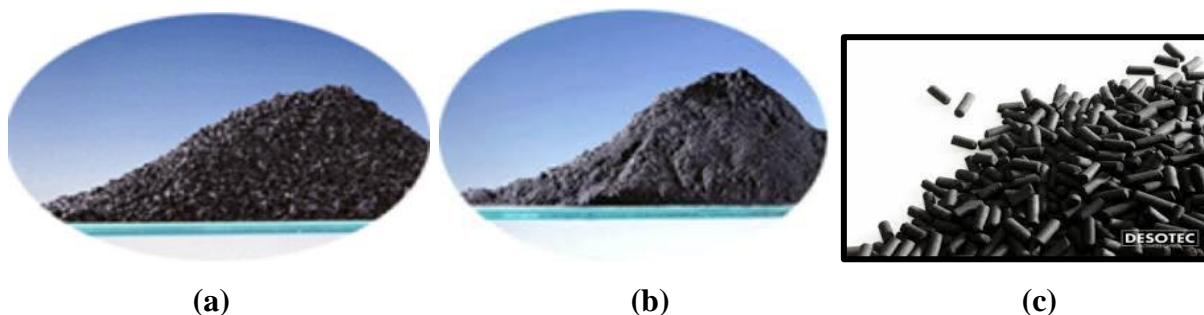


Figure 5 : Principes de fabrication des charbons actifs

II.6.2. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs

II.6.2.1. Description physique

Le charbon actif existe sous trois formes courantes, en grains, en poudre et extrudé (figure 6).



(a) Charbon actif en grain, (b) Charbon actif en poudre, (c) Charbon actif extrudé

Figure 6 : Les formes principales du charbon actif

Les charbons actifs présentent une structure voisine de celle du graphite ([Dubinin et Stoeckli, 1980](#)). Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule du charbon. Ce sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Leur volume poreux varie de $0,2$ à $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et leur masse volumique de $0,2$ à $0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ([Flood, 1967](#)).

Ils sont produits à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermochimique appelé activation. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse ([Gelareh, 2006](#)). Les différents traitements d'activation ont également pour objectif le développement de la microporosité ([Meljac, 2004](#)). Les charbons actifs utilisés pour retenir les composés organiques peuvent être microporeux (taille des pores inférieure à 2 nm), mésoporeux (taille des pores dans la gamme de 2 à 50 nm) et macroporeux ([Khirani, 2007](#)).

II.6.2.2. Description chimique

Les charbons actifs sont constitués à plus de 80% de carbone, leur surface est constituée en moyenne de 30 à 85% d'oxygène. Les taux de recouvrement en oxygène les plus importants sont obtenus pour les charbons activés chimiquement. Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, la structure de nombreux charbons actifs renferme d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium) ([Meljac, 2004](#)).

Il est intéressant de noter que le charbon actif est caractérisé par la présence de quatre groupements fonctionnels de surface (Boehm, 1966) tels que :

- groupe I : Fonctions carboxyliques fortes ($pK_a < 4,4$)
- groupe II : Fonctions lactones et carboxyliques faibles ($4,4 < pK_a < 8,2$)
- groupe III : Fonctions phénoliques
- groupe IIII: Fonctions carbonyles

Dans la littérature, les travaux de recherches de (Leclerc, 1995) indiquent que tous ces groupements fonctionnels ionisés influencent la potentiel électrocinétique du charbon. Les charbons actifs qui présentent plus de fonctions acides arborent un potentiel zêta négatif, et ceux qui comportent plus de fonctions basiques, un potentiel zêta positif.

II.7. Mise en œuvre du charbon actif

Généralement le charbon actif en poudre (CAP) est injecté directement dans l'étape de la coagulation-floculation. Donc, sa mise en œuvre ne nécessite qu'un investissement assez faible puisqu'elle ne bouleverse pas la conception des installations déjà existantes. L'utilisation du CAP améliore le goût et l'odeur de l'eau. C'est aussi un adjuvant de floculation.

le charbon actif granulés (CAG) est réalisée sur des filtres, en traitement tertiaire, pour piéger une pollution spécifique ayant traversé les traitements antérieurs. La combinaison du charbon actif avec l'ozone s'avère actuellement le meilleur procédé en nature d'affinage (Mouchet, 1991).

II.8. Conclusion

L'objectif principale de ce chapitre est de décrire la théorie du procédé d'adsorption.

Pour aboutir à notre objectif, nous avons rapporté une étude bibliographique sur le procédé d'adsorption. Dont laquelle nous avons bien avoir défini les phénomènes d'adsorption ainsi que ses principaux mécanismes en passant par la cinétique et leurs modèles ainsi que les isothermes de Langmuir et Freundlich, qui nous renseignent sur la capacité de rétention des adsorbants vis à vis des molécules des eaux.

Une description générale sur les charbons actifs et les méthodes de fabrication et d'activation, ainsi que leur mise en œuvre en station ont été également marqués.

- **Brasquet. C et Le Cloirec. P (2000)**, Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters. *Water Sci. Technol.* 42, 355–362.
- **Calvet, R. (1989)** Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177
- **Degremont .E.G (1996)**. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- **Deng .L, et Shi .Z (2015)**. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022
- **Desjardins. R**, Le traitement des eaux, 2^{eme} edition Revue améliorée. Ing /professeur à l'école polytechnique de Montréal
- **Dubin. M. M et Stoeckli. H. F, (1980)**, *Journal of Colloid and Interface Science* 75(1):34-42.
- **El Azzouzi .M,(1999)**. Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **El Madani .M, (2004)**. Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photo dégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état
- **Errais .E (2011)**. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France
- **Flood. E.A (1967)**, *The solid-gas interface*. New York 1967. Vol. I. 1.
- **Freundlich, H.M.F (1906)**. *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für*
- **Gelareh. B.T et Mehrab. M, (2006)**, Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Separation and Purification Technology*. Volume 49, Issue 2, 15 April 2006, Pages 115–121.
- **Gherbi .N (2008)**. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- **Guignard .D (1992)**. *L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique*. Edition Eyrolles, Paris.
- **Ho .Y.S et Mckay .G (1998)**. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE, Vol 76 (Part B)*, pp. 332-340.
- **Ho .Y.S et Mckay .G (1998)**. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE, Vol 76 (Part B)*, pp. 332-340
- **Ho .Y.S et Mckay .G (2002)**. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat. *Adsorption Science & Technology* Vol. 20 No. 8, pp. 797-815.
- **Ho .Y.S, NgJ .Y et Mckay .G (2000)**. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), pp.189-232.

- **Khirani .S (2007)**, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 158 p.
- **Kumar .P, Sudha .S, Chand .S et Srivastava .V.C (2010)**. Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604
- **Kumar .P, Sudha .S, Chand .S et Srivastava .V.C (2010)**. Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, doi:10.1080/01496395.2010.485604
- **Lagergren .S, et Svenska .B.K (1898)**. Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. *Veternskapsakad Handlingar*, N° 24 (4), pp. 1-39.
- **Leclerc .V (1995)**. Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. France.
- **Leclerc. D (1995)**, A technique for the study of the fouling of microfiltration membranes using two membranes in series. *Journal of Membrane Science* Volume 105, Issues 1–2, 15 September 1995, Pages 23-30.
- **Macia .J.A et al (2004)**., activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation., *carbon*, . 42(7): p. 1367-1370.
- **Manceau. A, Marcus. M. A et Tamura. N (2002)**, Quantitative speciation of heavymetals in soils and sediments by synchrotron Xray techniques in applications of Synchrotron Radiation in Low temperature Geochemistry an Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America. 49: 341-428.
- **Manole .C.C (2007)**. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- **Meljac. L, Perier-Camby. L et Thomas. G, (2004)**, Creation of active sites by impregnation of carbon fibers: application to the fixation of hydrogen sulfide. *J Colloid Interface Sci.* 2004 Jun 1;274(1):133-41.
- **Mouchet. P, (1991)**, Les modalités de traitement des eaux brutes. *STP. Pharmapratiques*, 2, 136-148. Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, (2006). Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 22(10): p. 4574-82.
- **Mouchet. P, (1991)**, Les modalités de traitement des eaux brutes. *STP. Pharmapratiques*, 2, 136-148.
- **Mr mbaye gueye (2009)** , synthese et etude des charbons actifs pour le traitement des eaux usees d'une tannerie, memoire de master en energie et procedes industriels , .
- **Oliveira .T.F (2011)**. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.
- **Perche .F (2004)**. Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique. *Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol 57 (A), pp. 385–470.

- **SEDIRA .N(2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes . Memoire de Magister en chimie physique et analytique . Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
- **Valix .M, Cheung.W.H, and G. McKay(2006)**, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir, **22**(10): p. 4574-82
- **Weber .W.J et Morris .J.C (1963)**. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, N° 89, pp. 31–60.
- **Zhang .K, Cheung .W.H, and M. Valix(2005)**, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. Chemosphere, **60**(8): p. 1129- 40

I.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la procédure expérimentale suivie pour la préparation des solutions synthétiques du cuivre et du zinc ainsi que les caractéristiques. Nous exposerons les caractéristiques des matériaux utilisés pour les essais d'adsorption (charbon actif en poudre et en grains). Nous décrirons également la méthode de dosage du cuivre. Les essais d'adsorption par utilisation des deux adsorbants seront également exposés.

I.2 Préparation des réactifs et méthode de dosage

I.2.1 Préparation des réactifs

a) Solution mère du cuivre et du zinc

Pour la préparation des solutions étalons pour le dosage du cuivre ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques, nous avons utilisé une solution mère de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$) à 1000 mg de Cu^{2+}/l de masse molaire 249,69 g/mole préparée en eau distillée.

Les solutions du cuivre traitées sont préparées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention de la concentration désirée.

Parallèlement au cuivre nous avons aussi préparé une solution mère de zinc à une concentration de 1000 mg/l sous forme de sulfate de zinc hydraté ($\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 287,39g/mole dans l'eau distillée. Dans le but d'utiliser dans la combinaison.

I.2.2 Dosage de cuivre

Pour le dosage des ions cuivre, nous avons opté pour la méthode potentiométrique. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable et facile à utiliser.

Le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau a été réalisé en utilisant une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B) pour le dosage des ions Pb^{2+} . Cette électrode a été branché à un pH mètre (CONSORT p800) afin de mesurer le potentiel de l'échantillon (figure 7).



Figure 7 : Dosage du cuivre par colorimétrie, électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B).

Afin de mesurer la teneur du cuivre dans un échantillon on a préparé à partir de la solution mère à 1000 mg Cu/l une série de solutions étalons de cuivre (0 à 10 mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit un potentiel en mv (**Figure 7**). Dans le (**tableau 6**) et sur la (**figure 8**) on a représenté un exemple des données et de la courbe d'étalonnage qu'on doit refaire avant chaque série de mesure.

Tableau 6: Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.

Cu²⁺ (mg/l)	0.2	0.6	1	2	6	8	10
Potentiel en (mv)	157	168			188	192	195

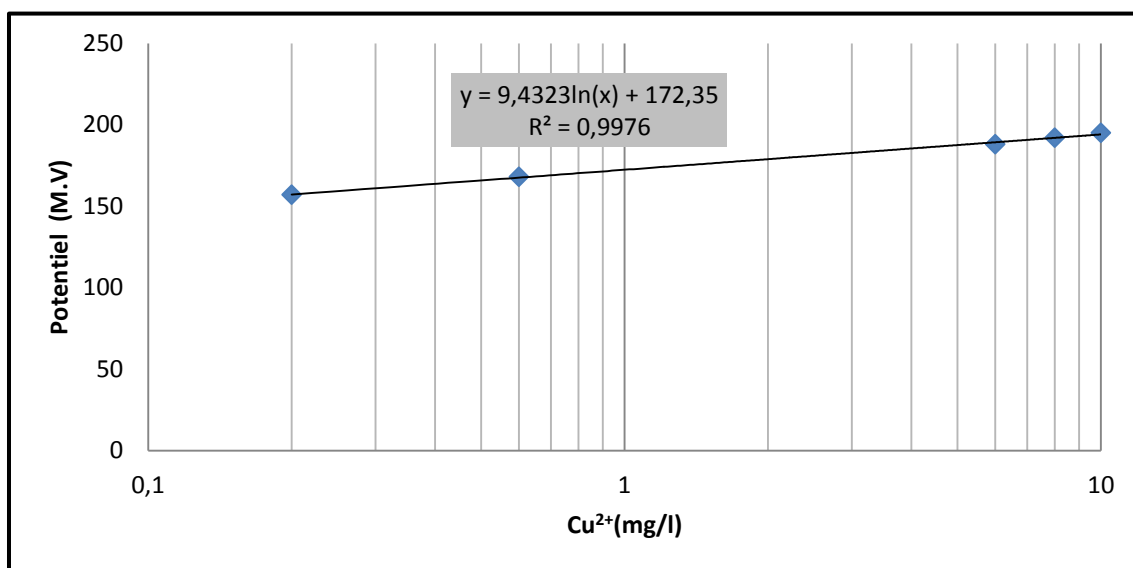


Figure 8 : Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par potentiométrie

I.3. Essais d'adsorption

I.3.1. Caractéristique des adsorbants utilisés

Nous avons utilisé deux types de charbon actif, un charbon actif en grains (CAG) et un autre en poudre (CAP).

➤ **Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)**

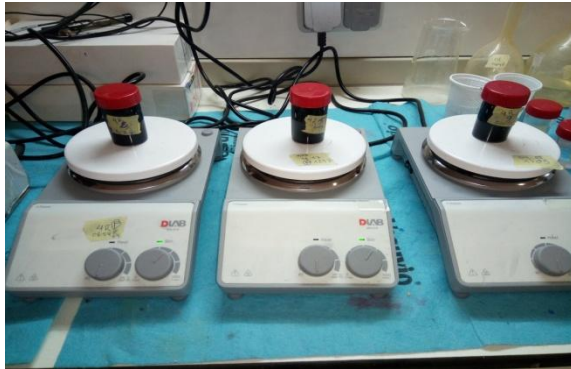
- DARCO, produit Aldrich,
- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm),
- pH acide,
- Surface spécifique : $550 \text{ m}^2/\text{g}$.

➤ **Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP)**

- Laboratoire de chimie Riedel-de Haen,
- Granulométrie de 20 nm,
- Mésoporeux,
- Surface spécifique : $658 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.3.2 Description des essais d'adsorption

Les essais d'élimination de cuivre en combinaison avec le zinc ont été réalisés en discontinue sur un agitateur magnétique. On fait agiter la solution synthétique avec une masse constante de l'adsorbant. Les solutions ont été agitées pendant 5 heures sur des agitateurs électromagnétiques. La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de $0,45\mu\text{m}$ de porosité (**figure 9**).



Agitateur magnétique



Filtration sous vide

Figure 9 : Essais de l'adsorption

Pour aboutir à notre objectif différentes conditions opératoires seront également adoptés.

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre les cinétiques d'élimination du cuivre seul sur charbon actif en grains et en poudre.

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet de différents paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, la concentration initiale du zinc et du cuivre, ainsi que l'effet de la variation du pH du traitement sur les rendements d'élimination du cuivre en combinaison avec le zinc.

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de zinc par utilisation des solutions HCl (0,1N) et NaOH (0,1N) durant l'essai d'adsorption.

Les doses optimales d'adsorbant correspondant au rendement d'élimination du cuivre en combinaison avec le zinc le plus élevé avec le rendement par R% .

Pour chaque échantillon filtré nous avons mesuré la concentration résiduelle de cuivre.

Le rendement d'élimination du cuivre est calculé par :

$$R\% = ((C_0 - C_f) / C_0) * 100$$

I. 4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail.

Les caractéristiques du cuivre et du zinc les principales caractéristiques des charbons actifs utilisés.

Les diverses méthodes de dosage que nous avons utilisées. Les différentes étapes d'essais d'adsorption sont enfin décrites.

2.1. Introduction

Il est bien connu que la performance des adsorbants est affectée par la concentration des polluants et des propriétés de l'eau à traiter. Dans un milieu complexe qui comprend des mélanges de polluants inorganiques comme les métaux lourds peuvent causer la concurrence de l'adsorbats pour les sites de liaison de l'adsorbant qui provoque une diminution sensiblement de la performance de l'adsorbant (**Hernández-Hernández, 2017**).

Au cours de ce chapitre nous allons étudier l'élimination du cuivre par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains. Nous allons réaliser des essais permettant d'étudier l'effet de la présence binaire du cuivre et du zinc sur l'efficacité de l'élimination du cuivre. Ceci sera réalisé par l'étude de l'effet de la teneur initiale en zinc, du pH de traitement et de l'effet de la dose de l'adsorbant.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre seul

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. Nous avons étudié ce paramètre en suivant la variation de la teneur résiduelle du cuivre durant la période de traitement allant de 2 minutes à 6 heures. La teneur initiale en cuivre dans les solutions à traitées a été fixée à 10 mg/l et la masse introduite de chaque adsorbant était 4g/l.

Les résultats présentés sur la (**figure 10**) et dans le (**tableau 7**) montrent que le temps d'équilibre de fixation du cuivre sur les charbons actifs (en poudre et en grains) est assez long et est de 4 heures. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du cuivre et donc au minimum des teneurs en cuivre résiduel < 2 mg/l, selon la norme de potabilité (**JORA, 2014**). Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une diminution du rendement d'élimination du cuivre en solution, caractéristique d'une désorption du polluant par chaque adsorbant.

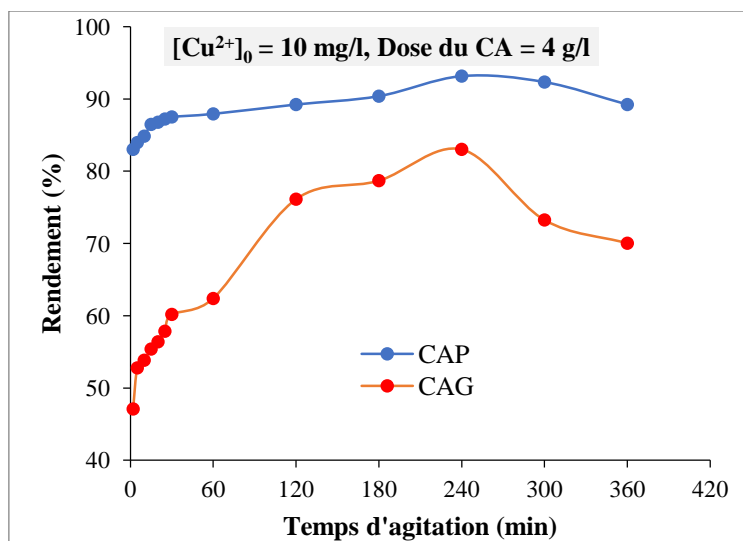


Figure 10 : Evolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction du temps d'agitation.

Tableau 7 : Résultats optima de la cinétique d'adsorption du cuivre ($[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) sur les deux charbons actifs $[CA]_0 = 4 \text{ mg/l}$

Charbon actif	Temps d'équilibre	Teneur résiduelle en cuivre (mg/l)	Rendement d'élimination du cuivre (mg/l)
CAP	4 heures	$0,683 < 2 \text{ mg/l}$	93,17
CAG	4 heures	$1,698 < 2 \text{ mg/l}$	83,03

Les teneurs résiduelles obtenus en cuivre pour les deux adsorbants sont inférieures à la norme de potabilité (2 mg/l) (**JORA, 2014**) est le CAP semble être plus efficace que le CAG.

D'après (**Reed et Matsumoto 1991**) deux types de sites peuvent être présents à la surface du charbon actif, des sites de charges positives et d'autres de charges négatives. Des réactions de complexation du cuivre à la surface du charbon actif et d'échange d'ions peuvent se produire.

2.2.1.1 Modèles cinétiques pseudo-premier ordres et pseudo-second ordre

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption et les étapes de contrôle de la vitesse de réaction, deux modèles cinétiques les plus utilisées ont été étudiés dans notre travail : modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

Les valeurs de k_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe qui représente $\log(q_e - q_t)$ par rapport à t (**Figure 11**), et sont regroupées dans le (**tableau 8**), avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

Les paramètres cinétiques pour ce modèle (k_2 , q_e) ont été déterminés par traçage de la courbe t/q en fonction du temps. Les courbes d'ajustement sont représentées dans la (**figure 12**) et les résultats de calcul sont regroupés dans le (**tableau 8**).

Contrairement au modèle précédent de pseudo-premier ordre, l'exploitation des données cinétiques dans l'équation pseudo-second ordre a montré l'existence d'une bonne linéarité avec un coefficient R^2 élevée. L'analyse de ces données a montré que la cinétique d'adsorption du cuivre sur le CAP et le CAG peut suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre du fait que la quantité calculée q_e est très proche de q_e expérimentale. Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption (**Ho et al, 2000**).

Les valeurs q_e expérimentale (2,329 mg/g pour CAP et 2,076 mg/g pour le CAG), a été assez proche de la quantité calculée par le modèle $q_{e\text{ cal}}$ respectivement (2,259mg/g et 2,006 mg/g).

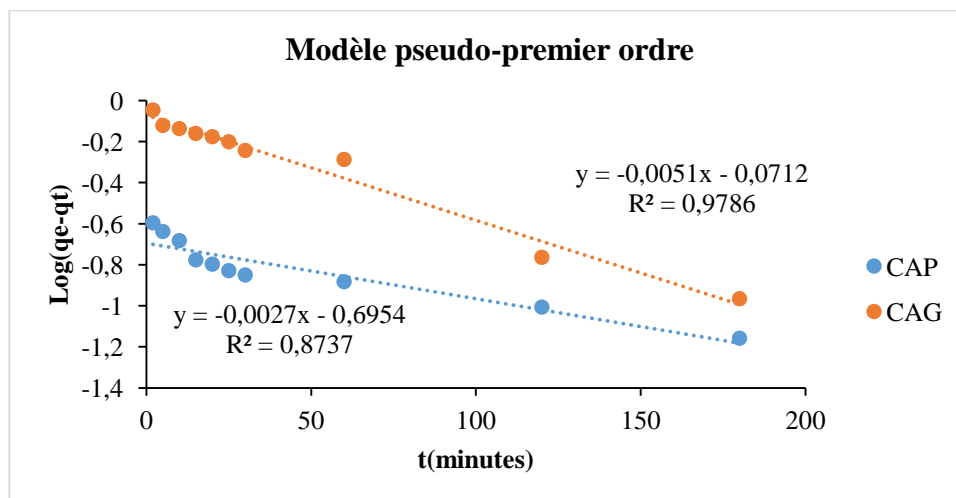


Figure 11 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du cuivre sur le charbon actif ($[Cu^{2+}]_0 = 10$ mg/l; CA = 4 g/l).

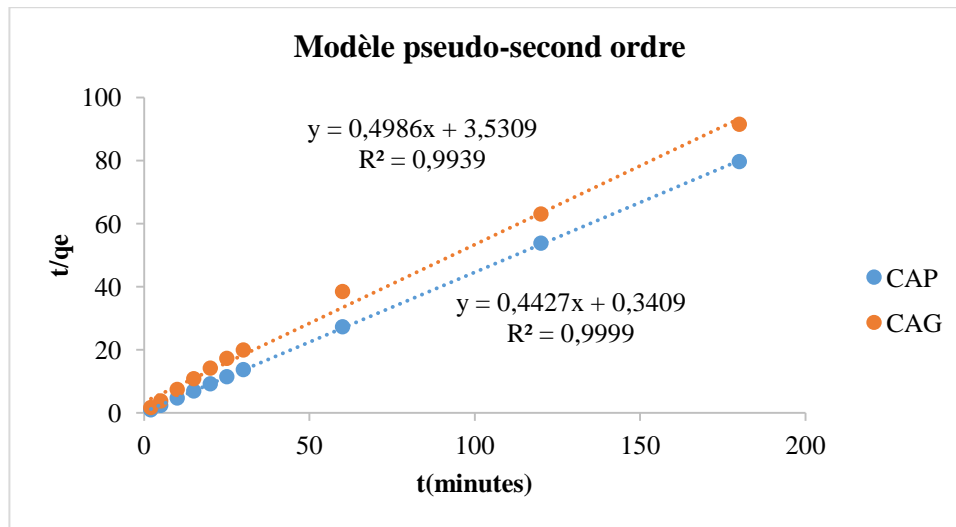


Figure 12 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d’adsorption des ions cuivre sur le charbon actif ($[Cu^{2+}]_o = 10 \text{ mg/l}$; $CA = 4 \text{ g/l}$).

Tableau 8 : Paramètres des modèles cinétiques d’adsorption cuivre sur le CAP ($[Cu^{2+}]_o = 10 \text{ mg/l}$); $CA= 4 \text{ g/l}$).

	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre			Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		K_1 (l/min)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	R^2	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	K_2 (g/min. mg)	R^2
CAP	2,329	0,006	0,202	0,874	2,259	0,015	0,999
CAG	2,076	0,012	0,849	0,979	2,006	0,004	0,994

Selon les travaux de (Dai et al 2017), la cinétique d’adsorption du cuivre et du zinc sur charbon actif ne suit pas le pseudo premier- ordre elle semble plutôt suivre le pseudo-second ordre.

2.2.1.1 Diffusion intraparticule

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert du polluant lors de son adsorption sur Chaque charbon actif et vérifier l'existence de la diffusion intraparticule au cours du processus d'adsorption, Nous avons utilisé l'équation suivante (**Weber et Morris, 1963**):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

Lorsque la diffusion intraparticule est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire.

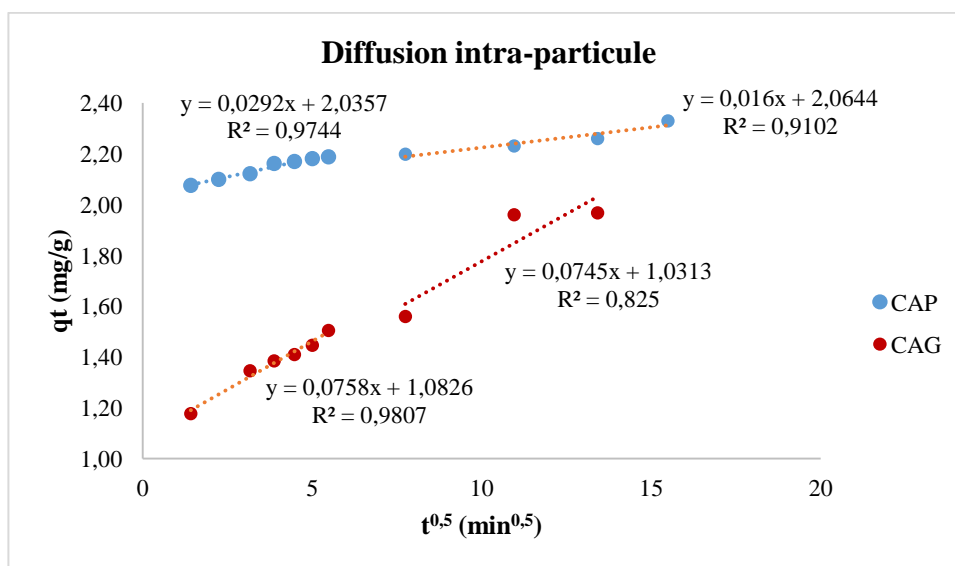


Figure 13 : Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du cuivre sur chaque charbon actif ($[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$; $[\text{Charbon actif}] = 4 \text{ g/l}$).

Les droites présentées ci-dessus issues de la fonction $qt = f(t^{0,5})$ ne passent pas par l'origine (**figure 13**), ce qui montre que la diffusion de Cu^{2+} à travers les pores du charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique de sorption. Nous avons pu distinguer une double linéarité indiquant l'existence de deux étapes :

Dans un premier temps, la diffusion du polluant du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intraparticule caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption. Elle est connue comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et Shi., 2015).

Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticule sont illustrés dans le (tableau 9). Les valeurs de la corrélation (R^2) montrent que ce modèle décrit bien les résultats expérimentaux. Nous remarquons également que les valeurs du coefficient K_{int} de la première étape sont plus élevés que celles de la deuxième étape, ceci montre une autre fois la rapidité de la première phase de la cinétique (tableau 9).

Tableau 9 : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du cuivre sur chaque charbon actif

	Étape	$K_{int}(mg /g/min^{1/2})$	$C_i (mg/g)$	R^2
[Cu ²⁺] = 10 mg/l [CAP] =4 g/l	1 ^{ère} étape	0,0292	2,0357	0,9744
	2 ^{ème} étape	0,016	2,0644	0,9102
[Cu ²⁺] = 10mg/l [CAG] =4 g/l	1 ^{ère} étape	0,0758	1,0826	0,9807
	2 ^{ème} étape	0,0736	1,0218	0,9119

2.2.2 Effet de la teneur initiale en zinc

Nous avons réalisé cet essai pour une teneur initiale constante en cuivre ($[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$), une dose constante du charbon actif et des teneurs initiales variables en zinc (de 0 à 35 mg/l). La durée de l'essai a été fixée à 4 heures correspondant au temps d'équilibre pour chaque adsorbant.

Selon les résultats présentés sur la (figure 14) , nous pouvons constater que les deux courbes représentent la même allure. L'efficacité du traitement diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc.

- **Pour le CAP :**

Le rendement varie de 93,17 % pour $[Zn^{2+}]_0 = 0$ mg/l à 87,02 % pour $[Zn^{2+}]_0 = 35$ mg/l. Ce qui veut dire une diminution du rendement d'élimination de cuivre de l'ordre de 6,6 %

- **Pour le CAG :**

Le rendement varie de 83,03 % pour $[Zn^{2+}]_0 = 0$ mg/l à 76,60 % pour $[Zn^{2+}]_0 = 35$ mg/l. Ce qui veut dire une diminution du rendement d'élimination de cuivre de l'ordre de 7,74 %

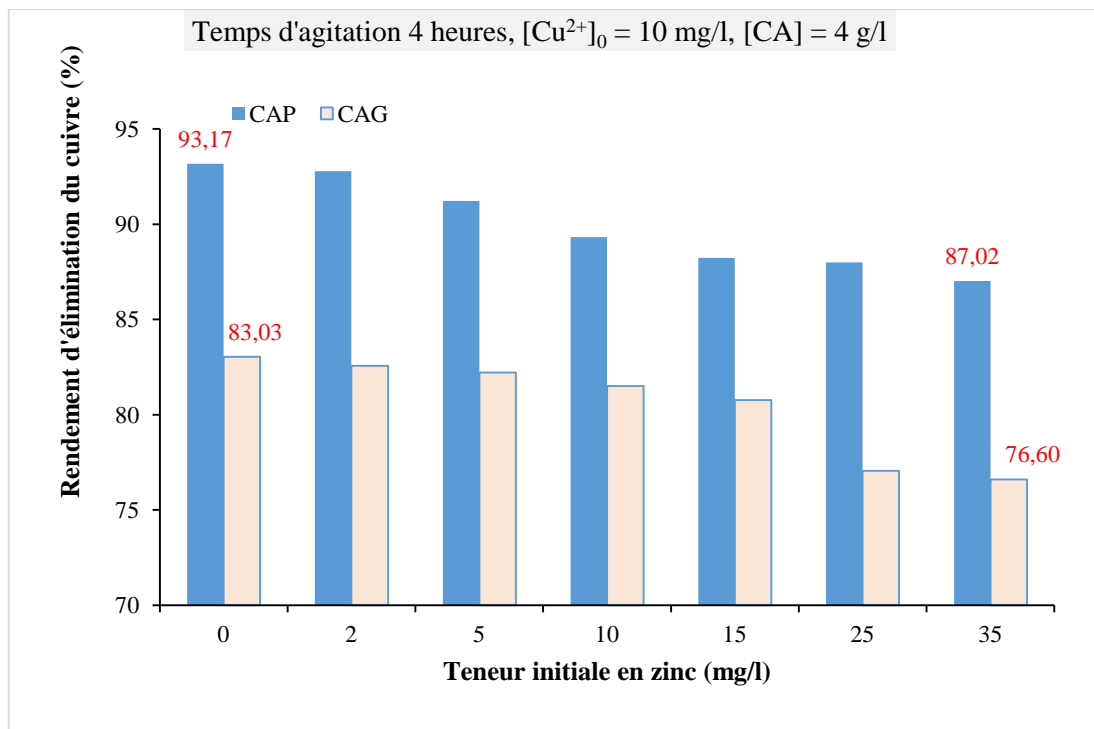


Figure 14 : Variation de l'efficacité d'élimination du cuivre par adsorption sur charbon actif en fonction de la variation de la teneur initiale en zinc.

La légère inhibition de l'élimination du cuivre en présence du zinc revient probablement au fait que l'adsorption du Cu^{2+} est plus prédominante par rapport au Zn^{2+} puisque il possède une

plus forte résistance relative à la flexion et un potentiel d'ionisation plus faible (Tableau 10) (Sdiri, 2012).

Tableau10 : Caractéristiques physiques des deux cations étudiés
(Kinraide et Yemiyahu, 2007 ; Sdiri, 2012)

Cation	RBS (Résistance relative à la flexion) (Relative Binding Strengths)	IP (Potentiel d'ionisation)
Cu^{2+}	2,66	7,73
Zn^{2+}	2,2	9,39

Selon (Hernández-Hernández et al 2017), la diminution de la capacité d'élimination du cuivre (100 mg/l) par le charbon d'os en présence du zinc a été remarqué en faisant augmenter la teneur initiale en zinc de 100 mg/l (21,3 mg/g) à 200 mg/l (13,4 mg/g).

2.2.3 Effet du pH

Nous avons étudié l'effet du pH de traitement, sur l'élimination du cation métallique (Cu^{2+}) dans des solutions synthétiques à 10 mg/l, dans la gamme de pH allant de 2 à 12.

Le pH des solutions a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Nous avons réalisé les essais d'adsorption du cuivre (10 mg/l) en présence d'une dose de 4g/l de l'adsorbant (CA P ou CAG) et de 10 mg/l de zinc.

Les durées des essais ont été fixées à 4 heures suivant le temps d'équilibre obtenu lors de l'étude de la cinétique d'adsorption du cuivre seul par chaque adsorbant.

Selon les résultats obtenus et présentés sur les (figures 15) et , nous pouvons constater que pour chaque charbon actif, le rendement d'élimination du cuivre s'améliore avec l'augmentation du pH et atteint presque 100 % d'élimination à partir du pH égal à 6. Nous pouvons également observer qu'il y'a une meilleure élimination du cuivre s'il est présent seul dans la solution aqueuse.

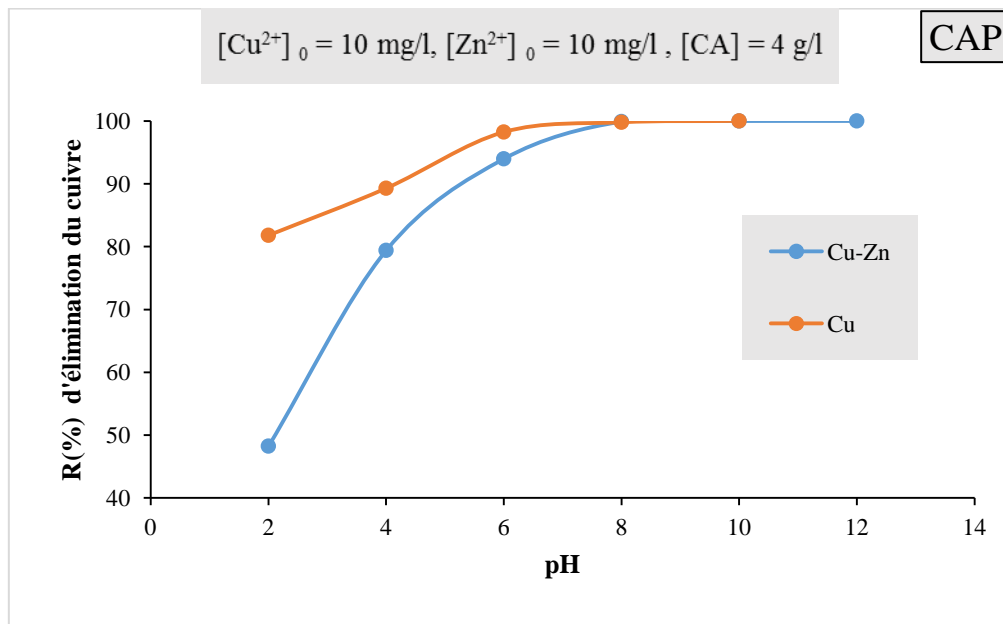


Figure 15 : Evolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur CAP en fonction du pH de traitement sans et en présence du zinc.

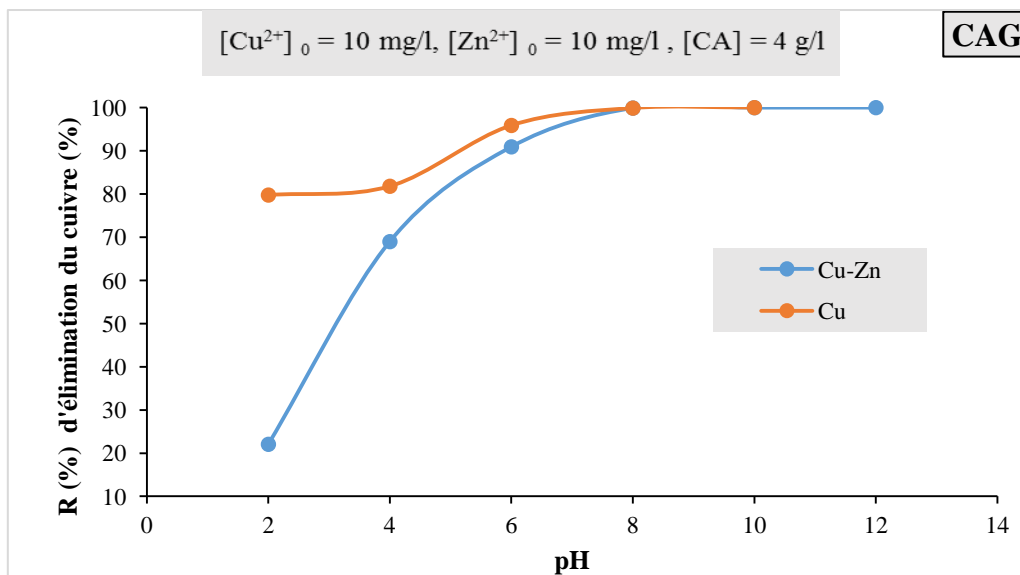


Figure16 : Evolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur CAG en fonction du pH de traitement sans et en présence du zinc.

Le pH est un facteur pouvant influencer fortement les mécanismes d'adsorption. Les meilleures rendements sont obtenus à pH basique (**figure 16**), ou commence également la

précipitation du cuivre (pour un pH >5 (Figure 17 et tableau11)) ou du zinc (pour un pH > 6,5 (figure 18 et 19)) sous forme d'hydroxyde (JL 05-06 2PC , 2006)

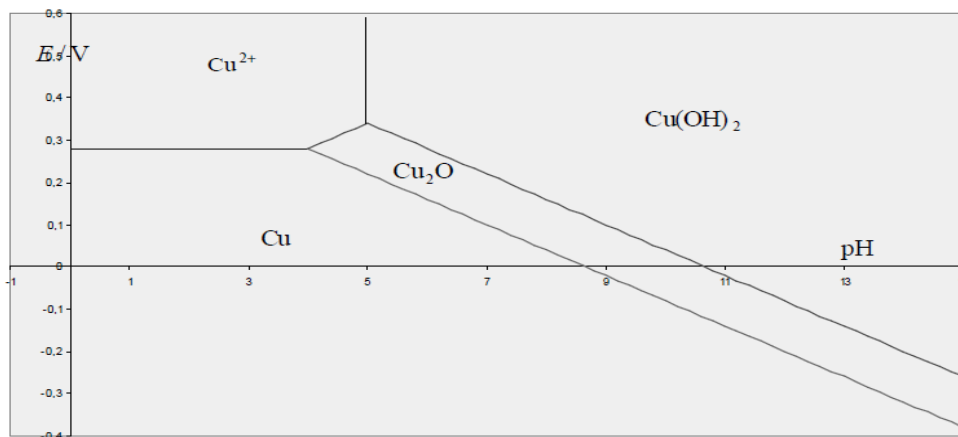


Figure 17 : Diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre en solution aqueuse (JL 05-06 2PC , 2006)

Tableau 11 : Espèces majoritaires ou exclusives en fonction du pH (JL 05-06 2PC , 2006)

	pH < 2,0	2,0 < pH < 5,0	pH > 5,0
Degré 0	Cu	Cu	Cu
Degré I	Cu ⁺	Cu ₂ O	Cu ₂ O
Degré II	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu(OH) ₂

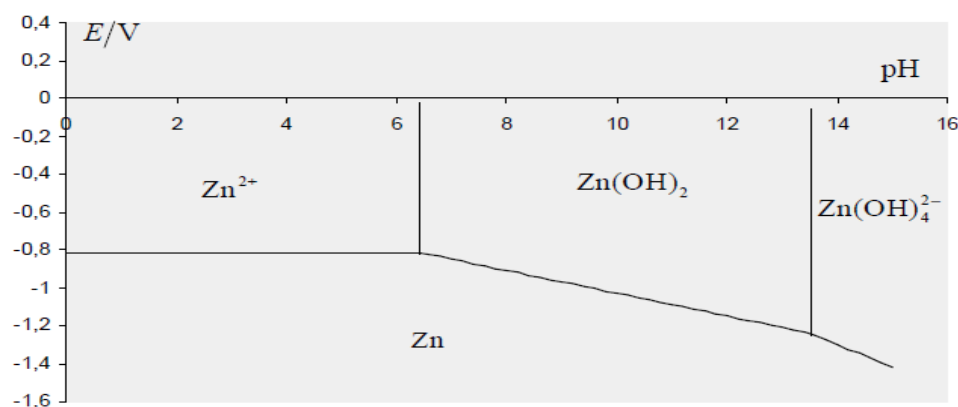


Figure 18 : Diagramme potentiel-pH simplifié du zinc en solution aqueuse (JL 05-06 2PC , 2006)

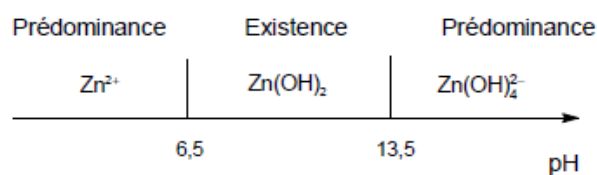


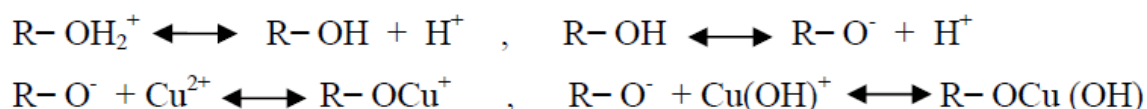
Figure 19 : Diagramme de prédominance et d'existence des espèces de zinc
(JL 05-06 2PC, 2006)

Le pH du milieu de dilution affecte non seulement le degré d'ionisation et la spéciation des métaux lourds en solution mais aussi la charge ionique de la surface de l'adsorbant (Ouakouak et Youcef, 2016 ; Ouakouak, 2017).

Pour expliquer les mécanismes de rétention du cuivre à différent pH de traitement nous présentons la synthèse réalisée par (Ouakouak et Youcef 2016) ayant cité les travaux de (Bouhamed et al 2012 et de Ghaedi et al 2015).

(Ouakouak et al 2016) ont évoqué que dans le cas du charbon actif :

- L'élévation de **pH de 4 à 6** correspond à une augmentation des charges négatives responsables aux liaisons de l'ion métal sur la surface du charbon. En effet, une sorption par complexation peut se produire entre les groupes fonctionnels polaires du charbon et les ions du métal. L'interaction des Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avec les groupes fonctionnels OH de la surface de charbon peut être expliqué par le mécanisme suivant (Bouhamed et al, 2012):



Ou : **R** représente les sites sur la surface de charbon actif ; **R-OH₂⁺**, **R-OH**,

-R-OH et **R-O⁻** ce sont les groupes fonctionnels hydroxyle protonés, neutres et ionisés respectivement ;

-R-OCu⁺ et **R-OCu(OH)** représente la formation des liaisons de complexation.

- A des **pH faibles**, les charges des sites d'adsorption deviennent positives et par conséquent la formation des complexes avec l'ion cuivre diminue. De plus, une répulsion d'ions cuivre à partir de la surface de charbon peut se produire (**Ghaedi et al, 2015**). Les ions compétitifs H^+ sur la surface du CAP peuvent probablement augmenter ces forces de répulsion.
- En revanche, à des **pH élevés**, le nombre des groupements fonctionnels ionisés R-O- sur la surface du charbon est important, et favorise ainsi la formation des complexes avec les cations de cuivre. De même, la diminution du nombre des ions compétitifs H^+ pourrait améliorer l'adsorption de cuivre sur le CAP.

2.2.4 Effet de la vitesse d'agitation

Nous avons testé l'effet de la variation de la vitesse d'agitation (de 200 tr/min à 900 tr/min) pour des solutions synthétiques à 10 mg/l de cuivre et 10 mg/l de zinc. Cet essai a été réalisé en présence de 4 g/l du charbon actif et pour un temps d'agitation de 4 heures.

Selon les résultats présentés sur les (**figures 20**) et , il semble clairement que la variation de la vitesse d'agitation dans la gamme 200 tr/min à 900 tr/min améliore considérablement l'efficacité du traitement pour les deux adsorbants.

Selon ces mêmes résultats (**Figure 21**), l'efficacité d'élimination du cuivre a diminué légèrement en présence du zinc. A titre d'exemple ceci est confirmé par des chiffres correspondants aux résultats du traitement à une vitesse d'agitation de 900 tr/minutes présentés sur la (**figure 22**) . Il semble également que le CAP est plus efficace que le CAG dans les deux cas de traitement.

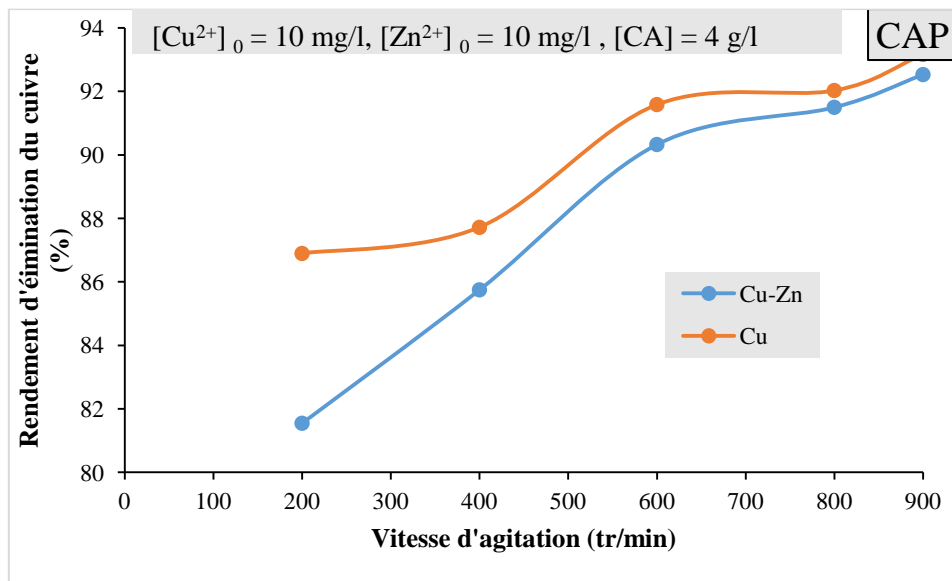


Figure 20 : Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre par le CAP sans et en présence du zinc en fonction de la vitesse d'agitation

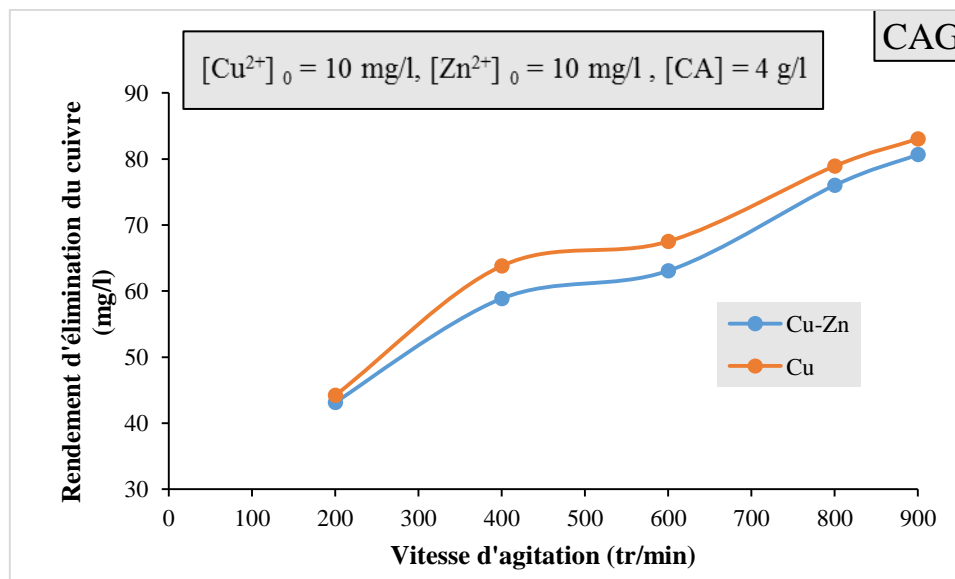


Figure 21 : Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre par le CAG sans et en présence du zinc en fonction de la vitesse d'agitation

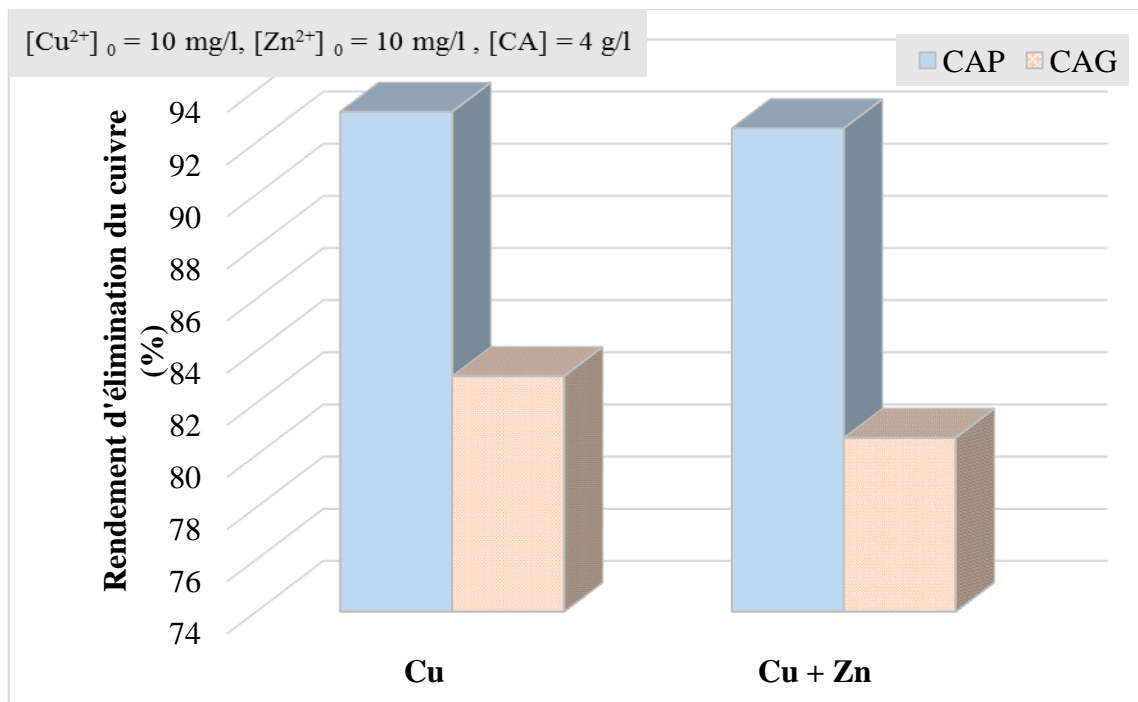


Figure 22 : Comparaison entre l'efficacité de l'élimination du cuivre par les deux charbons actifs sans et en présence du zinc (Vitesse d'agitation = 900 tr/minutes)

2.2.5 Effet de la dose du charbon actif

Nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination du cuivre pour une teneur initiale constante en cuivre (10 mg/l) et en présence de 10 mg/l de zinc ceci pour des doses variables de chaque adsorbant (1 à 10 g/l). La mesure de la teneur résiduelle en cuivre dans l'échantillon traité a été effectuée après 4 heures de contact avec le CAP ou le CAG.

Les résultats obtenus (**figure 23 et 24**) montrent que l'efficacité d'élimination du cuivre seul ou en présence du zinc augmente avec la masse de l'adsorbant mis en jeu. Cela à cause de l'accroissement du nombre de sites disponibles pour la fixation des ions cuivre sur charbon actif (Youcef et al, 2011 ; Ouakouak, 2017).

Selon ces mêmes résultats on peut constater qu'il n'y a pas un grand décalage entre les deux courbes (Cu et Cu-Zn) présentées dans les deux figures. Ce qui mène à dire que le Zn^{2+} ne possède pas un grand effet inhibiteur sur l'élimination des ions Cu^{2+} .

Selon (Hernández-Hernández 2017), l'augmentation de la quantité du charbon actif dans la colonne de filtration sur charbon d'os aboutit à une diminution de l'effet inhibiteur des ions Zn^{2+} ($[Zn^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/l}$) sur la rétention des ions Cu^{2+} ($[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/l}$) .

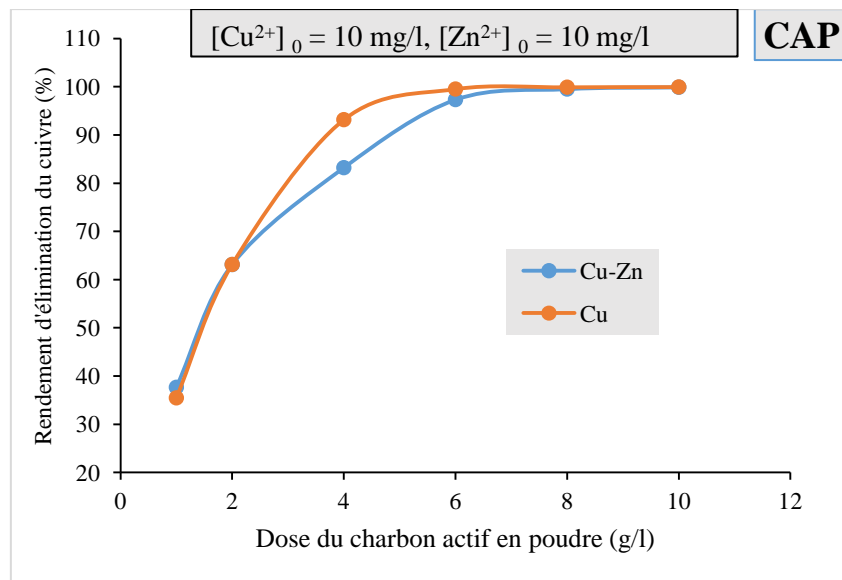


Figure 23 : Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre en fonction de la dose du charbon actif en poudre.

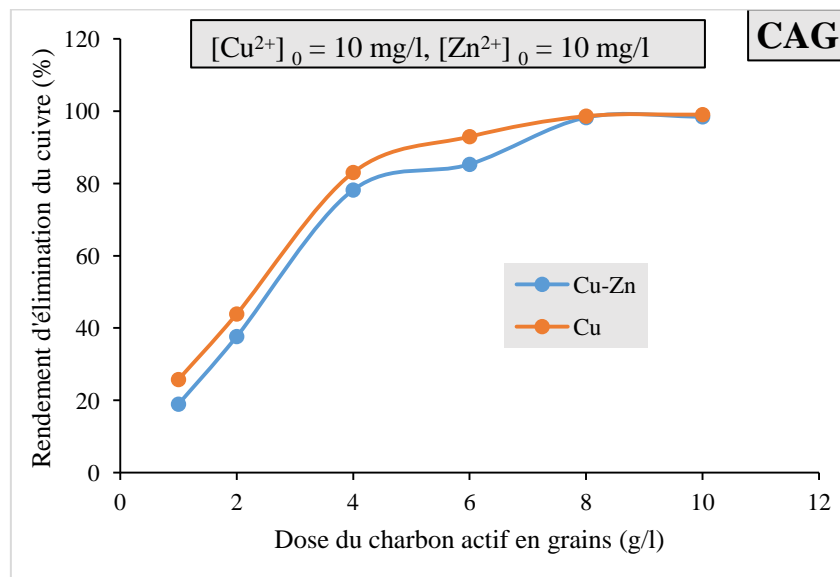


Figure 24 : Evolution de l'efficacité l'élimination du cuivre en fonction de la dose du charbon actif en grains.

2.3. Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du cuivre en solutions synthétiques d'eau distillée par adsorption sur le CAP et le CAG un intérêt a été donné à la présence binaire du cuivre en présence du zinc.

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- La cinétique de rétention du cuivre seul par utilisation CAP et du CAG est assez longue car elle a atteint son équilibre pendant 4 heures d'agitation.

La cinétique d'adsorption du cuivre et du zinc sur charbon actif ne suit pas le pseudo premier- ordre elle semble plutôt suivre le pseudo-second ordre.

Dans un premier temps, la diffusion du polluant du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Dans un second temps, une étape de diffusion intra particule a été caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption

- Dans l'intervalle de concentration initiale de zinc allant de 0 à 35 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (4 g/l) l'efficacité du traitement du cuivre ($[Cu^{2+}]_0 = 10$ mg/l) subit une diminution.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du cuivre. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir du $pH > 6$.
- Pour les deux adsorbants testés, les rendements d'élimination du cuivre augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 1 à 10 g/l.

Par ailleurs, selon les résultats de cette étude, quelque soit le paramètre réactionnel étudié, l'efficacité d'élimination des adsorbants testés varie selon l'ordre suivant:

$$R(\%)_{CAP} > R(\%)_{CAG}$$

$$R(\%)_{\text{cuivre seul}} > R(\%)_{(Cu + Zn)}$$

- **Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., (2012).** Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, No 43, pp. 741–749.
- **Dai Y.; Zhang K., I J., Chen Y., Tanaka S. (2017).** Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate, *Séparation and purification Technology*, N°186, pp.255-263.
- **Deng L., et Shi Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196.
- **Ghaedi A.M., Ghaedi M., Vafaei A., Irvani N., Keshavarz M., Rad M., Tyagi I., Agarwal S., V.K. GUPTA., (2015).** Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, No 206, pp. 195–206.
- **Hernández-Hernández L.E., Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Ávila H.E. (2017).** Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns, *Journal of Molecular Liquids*, Vol 241, pp. 334-346
- **Ho Y.S., Ng J Y., McKay G. (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), pp.189-232.
- **JL 05-06 2PC. (2006).** Chapitre 16 : Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH. gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Lalande/I6.pdf
- **JORA, (2014).** *Journal Officiel de la République Algérienne* N°13, du Dimanche 7 Joumada El Oula 1435 correspondant au 9 mars 2014.
- **Kinraide T.B., Yemiyahu U. (2007).** A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and layer physiological effects, *Journal of Inorganic Biochemistry*, N°101, pp.1201-1213.
- **Ouakouak AK (2017).** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, département de Génie civil et d'hydraulique, université de Biskra.
- **Ouakouak AK (2017).** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, département de Génie civil et d'hydraulique, université de Biskra.
- **Ouakouak AK, Youcef L (2016).** Adsorption des ions Cu^{2+} sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique, *LARHYSS journal*, n°27, pp 39-61.
- **Reed B. E., Matsumoto M. R. (1991).** Modeling surface activity of two powdered activated carbons/ comparaison of diprotic and monoprotic surface representations, *Caron*, Vol.29, N° 8, pp.1191-1201.
- **Sdiri A., Higash T., Chaabouni R. (2012).** Competitive removal of heavy Metals from aqueous solution by montmorillonitic and calcareous clays, *Water Air Soil Pout*, N° 223, pp. 1191- 1204.
- **Weber W.J., Morris J.C., (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, N° 89, pp. 31–60.
- **Youcef L., Ouakouak A., Achour S. (2011).** Etude de l'élimination du cuivre des eaux par adsorption. Atelier international : Utilisation et valorisation des ressources en eau pour le développement durable des écosystèmes arides UVREDEA, C.R.S.T.R.A, 13-14 Novembre, Biskra, Algérie.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre étude est consisté a étudié les performances du procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains dans l'élimination du cuivre en combinaison binaire avec zinc.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties, la première partie : partie bibliographique et la deuxième partie : présentation et interprétation du volet des résultats expérimentaux.

Partie I: Partie bibliographique regroupe deux chapitres: le premier chapitre était une description générale sur les deux métaux cuivre et zinc, dans laquelle nous avons bien marqué leurs origines et qui peuvent être naturelles et anthropiques, leurs caractéristiques physiques et chimiques, ainsi, que les effets nefastes de ces deux métaux vis-à-vis de l'environnement et la santé humaine et en particulier quand ils dépassent les normes préconisés. Dans ce chapitre, nous avons rapporté quelques données disponibles sur la qualité de l'eau et qui révèlent que plusieurs ressources en eau en Algérie sont polluées par le cuivre suite à des effluents industriels non traités. Le second chapitre, regroupe la théorie de l'aspect d'adsorption ainsi que les différents modèles mathématiques qui gouvernent le mécanisme.

Partie II : Partie expérimentale que nous avons réalisée a été structurée en deux chapitres. Nous avons commencé par la description du mode opératoire suivi pour la réalisation des essais d'adsorption. Dans le deuxième chapitre a pour objectif l'exploitation et la discussion des résultats que nous avons obtenus.

Les résultats que nous avons obtenus ont également montré que :

Pour chaque charbon actif testé nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'équilibre est assez long et est de 4 heures pour les deux charbons actifs.

Ce temps correspond à une élimination de l'ordre de 93,17% pour le charbon actif en poudre et de 83,03% pour celui en grains. Ce qui correspond à une efficacité de l'adsorption du cuivre sur charbon actif en poudre et donc au minimum des teneurs en cuivre résiduel $< 2 \text{ mg/l}$, selon la norme de potabilité.

Conclusion générale

L'application des modèles de la cinétique ont bien enregistré que l'équation pseudo-second ordre a montré d'une part, l'existence d'une bonne linéarité avec un coefficient R^2 élevée. D'autre part, la cinétique d'adsorption du cuivre sur le CAP et le CAG peut suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption.

Pour la diffusion intraparticule, nous avons remarqué également que les valeurs du coefficient K_{int} de la première étape sont plus élevés que celles de la deuxième étape, ceci montre une autre fois la rapidité de la première phase de la cinétique.

Pour la variation de la teneur initiale en zinc, l'efficacité du traitement diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc. Cette légère inhibition de l'élimination du cuivre en présence du zinc. Dans ce cas, nous avons expliqué ce phénomène par le fait que l'adsorption du Cu^{2+} est plus prédominante par rapport au Zn^{2+} .

Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du cuivre. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir du $pH > 6$.

Pour la variation de la vitesse d'agitation et la masse du charbon actif en poudre et en grains, le phénomène est apparu similaire, il y'a toujours une augmentation dans les rendements d'élimination du cuivre avec l'augmentent de la dose de l'adsorbant dans la gamme 1 à 10 g/l, ainsi que la vitesse d'agitation.

En fin, il est important de signaler selon les résultats de notre étude, que quel que soit le paramètre réactionnel étudié, l'efficacité d'élimination des adsorbants testés varie selon l'ordre suivant:

$$\mathbf{R (\%) CAP > R (\%)CAG}$$

$$\mathbf{R(\%) \text{ cuivre seul} > R (\%) (Cu + Zn)}$$

Références bibliographiques

- **Abollino .O, Aceto .M, Malandrino .M, Sarzanini .C, et Mentasti .E (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- **An .H.K, Park .B.Y, et Kim .D.S, (2001).** Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- **Arris .S (2008).** Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, Université de Constantine
- **Baccara . R ,Bouzida .J, Fekib. M et Montiola .A, (2009).** Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1522-1529.
- **Benadda I., Errih .M et Chiboub F. A. (2003).** Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager, colloque international Oasis, Eau et Population, Biskra, Algérie.
- **Bendada Kh et Boulakradeche .M. W (2011) .** Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds . Mémoire de Master en Sciences de la matière . Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B)
- **Bernard daigle et b. sc , (1984).** distribution du cuivre dans l'eau et les sédiments de la baie de becancour , thèse de doctorat en la maîtrise es sciences (environnement ,université du quebec memoire
- **Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., (2012).** Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, No 43, pp. 741–749.
- **Brasquet. C et Le Cloirec. P (2000),** Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters. *Water Sci. Technol.* 42, 355–362.
- **Calvet, R. (1989)** Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177
- **Casas, Stelio. (2005).** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin, 314p.
- **Chaignon .V (2001).** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix- Marseille.
- **Dai Y.; Zhang K., I J., Chen Y., Tanaka S. (2017).** Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate, *Séparation and purification Technology*, N°186, pp.255-263.
- **David .D (2003).** Matériaux., Analogues, archéologiques et corrosion, Edition Bio intelligence service. Paris. 76 p.
- **Degremont .E.G (1996).** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Références bibliographiques

- **Demiral . H , Demiral .I, B. K. lue et Fatma Tûmsek(2011)**, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, chemical engineering research and design. 89 206-213
- **Deng L., et Shi Z. (2015)**. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, N° 637, pp.188–196.
- **Desjardins. R**, Le traitement des eaux, 2^{eme} edition Revue améliorée. Ing /professeur à l'école polytechnique de Montréal
- **Djorfi .S , Fofou .A, Majour .H, Bellolou .L, Hani .A et Djabri .L (2010)**. Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zeid, N° 8, 150-157
- **Dubinin. M. M et Stoeckli. H. F, (1980)**, Journal of Colloid and Interface Science 75(1):34-42.
- **Duverneuil .F. B et Chaffot .C (1999)**. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 1999.
- **Edeline .F, (1993)** . Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565, 5^é édition CEDEDOC, Liège 1993
- **El Azzouzi .M,(1999)**. Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **El Madani .M, (2004)**. Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photo dégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état
- **Emsley .J (1993)**. Les éléments chimiques », Édition polytechnica, Paris
- **EPA. U.S (1996)**. ICR microbial laboratory manual. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (EPA/600/R-95/178).
- **Errais .E (2011)**. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg, France
- **Flood. E.A (1967)**, The solid-gas interface. New York 1967. Vol. I. 1.
- **Freundlich, H.M.F (1906)**. Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur
- **Gaagai .A et Benchaiba .L (2012)**. Etude de la pollution des eaux de surface du bassin versant du barrage de Babar sur oued el Arab est de l'Algérie, science lib éditions Mersenne, Vol. 4, N ° 120402, Algérie, p1-6.
- **Gelareh. B.T et Mehrab. M, (2006)**, Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. Separation and Purification Technology. Volume 49, Issue 2, 15 April 2006, Pages 115–121.
- **Gerçel .O,et Gerçel .H.F(2007)**, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida, Chemical Engineering Journal. 132 289-297
- **Ghaedi A.M., Ghaedi M., Vafaei A., Irvani N., Keshavarz M., Rad M., Tyagi I., Agarwal S., V.K. GUPTA., (2015)**. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. Journal of Molecular Liquids, No 206, pp. 195–206.
- **Gherbi .N (2008)**. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- **Gidas .M.B (1998)**. Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal, Canada.
- **Guignard .D (1992)**. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.

Références bibliographiques

- **Hernández-Hernández L.E., Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Ávila H.E. (2017).** Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns, *Journal of Molecular Liquids*, Vol 241, pp. 334-346
- **Ho .Y.S et Mckay .G (1998).** Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
- **Ho .Y.S et Mckay .G (2002).** Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat. *Adsorption Science & Technology* Vol. 20 No. 8, pp. 797-815.
- **Ho .Y.S, NgJ .Y et Mckay .G (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), pp.189-232.
- **Hosovski .E, Viakovic .A et Sunderic .D.J (1990).** Kidney injuries due to inhalation of copper dust and
- **INERIS, (2000).** Naturally oxidizing metal surfaces environmental effects of copper and zinc in building applications » Ed Heinz Hullmann, 2003 « Zinc » Fiches de Données Ecotoxiques et Environnementales.
- **IZA.(1997).** Le zinc dans l'environnement 2ème édition. Document publié par l'Association Internationale du Zinc, p1-18
- **JL 05-06 2PC. (2006).** Chapitre 16 : Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH. gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Lalande/I6.pdf
- **JORA, (2014).** Journal Officiel de la République Algérienne N°13, du Dimanche 7 Joumada El Oula 1435 correspondant au 9 mars 2014.
- **JORA. (2000).** Journal officiel de la république algérienne n51 du 20 Joumada Al Oula 1421 correspondant au 20 Aout 2000, annexe 2.
- **JORA. (2006).** Journal officiel de la république algérienne n°27 , Decret exécutif du Mercredi 27 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 26 avril 2006
- **JORA.(2011)** Journal officiel de la république algérienne. Décret exécutif du 19 Juin. 34, Algérie
- **Kadem Dhaou-El-Djabine, (2005).** Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-hadjar – annaba – est algérien). influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux , thèse de doctorat en sciences de la nature et de la vie , université de mentouri de constantine .
- **Kerdoud .S (2006).** Le bassin versant de Beni Haroun eau et pollution, mémoire de magister en aménagement du territoire option : géomorphologie. Université de Mentouri-Constantine. Algérie, p 1-161.
- **Khirani .S (2007),** Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 158 p.
- **Kinraide T.B., Yemiyahu U. (2007).** A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and layer physiological effects, *Journal of Inorganic Biochemistry*, N°101, pp.1201-1213.
- **Kumar .P, Sudha .S, Chand .S et Srivastava .V.C (2010).** Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604
- **Lagergren .S, et Svenska .B.K (1898).** Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. *Veternskapsakad Handlingar*, N° 24 (4), pp. 1-39.
- **Larakeb .M (2015).** Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation . Thèse de Doctorat en Hydraulique . Université Mohamed Khider – Biskra
- **Leclerc .V (1995).** Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. France.

Références bibliographiques

- **Leclerc. D (1995)**, A technique for the study of the fouling of microfiltration membranes using two membranes in series. *Journal of Membrane Science* Volume 105, Issues 1–2, 15 September 1995, Pages 23-30.
- **Lespagnol .G (2003)**. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l’Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet
- **Macia .J.A et al (2004)**., activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *carbon*, **42(7)**: p. 1367-1370.
- **Manceau. A, Marcus. M. A et Tamura. N (2002)**, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron Xray techniques in applications of Synchrotron Radiation in Low temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America. **49**: 341-428.
- **Manole .C.C (2007)**. Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- **Mekaikia.M, Belabbed .B. E, Djabri .L, Hani .A et Laour .R (2007)** . Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines, *courrier du savoir – N°08*, p 97-99.
- **Meljac. L, Perier-Camby. L et Thomas. G, (2004)**, Creation of active sites by impregnation of carbon fibers: application to the fixation of hydrogen sulfide. *J Colloid Interface Sci.* 2004 Jun 1;274(1):133-41.
- **Menani .M. R et Zouita .N (2004)**. Etude de la pollution de la plaine alluviale d’El Madher par les rejets de la ville de Batna (Nord- Est Algérie), *Colloque International Terre et Eau*, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).
- **Messeaouda .S (2015)**. Etude de la capacité de rétention et d’élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Sciences de la Nature et de la Vie. Université de Mustapha Stambouli, Mascara.
- **Moore .J.W(1991)**. Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities springer- verlag, new York, p1-334.
- **Mouchet. P, (1991)**, Les modalités de traitement des eaux brutes. *STP. Pharmapratiques*, 2, 136-148. Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, (2006). Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, **22(10)**: p. 4574-82.
- **Mr mbye gueye (2009)** , synthese et etude des charbons actifs pour le traitement des eaux uses d’une tannerie, memoire de master en energie et procedes industriels , .
- **O.M.S (2004)** Guidelines for drinking-water quality, 3rd Ed., Vol.1, Recommendation, Genève .
- **O.M.S (2008)**. Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. volume 1. recommendation, Geneva.
- **Oliveira .T.F (2011)**. Étude d’un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l’élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d’Orleans. France.
- **Olivier .A (2005)**. *Chimie et pollution des eaux souterraines* », Tec et Doc Lavoisier.
- **Ouakouak .A, et Youcef .L(2016)**, Adsorption of cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, *Larhyss Journal*. 27 (2016) 39–61
- **Ouakouak AK (2017)**. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, département de Génie civil et d’hydraulique, université de Biskra.

- **Ouakouak AK, Youcef L (2016)**. Adsorption des ions Cu^{2+} sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique, *LARHYSS journal*, n°27, pp 39-61.
- **Paulino .A.T, Minasse .F.A.S, Guilherme .M.R, Reis .A.V, Muniz .E.C et Nozaki .J (2006)**. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.*, 301, 479–487.
- **Perche .F (2004)**. Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique. *Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol 57 (A), pp. 385–470.
- **Reed B. E., Matsumoto M. R. (1991)**. Modeling surface activity of two powdered activated carbons/ comparaison of diprotic and monoprotic surface representations, *Caron*, Vol.29, N° 8, pp.1191-1201.
- **Salvarredy_Aranguren et M.M (2008)** , contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de milluni (andes boliviennes) par des déchets miniers. approches géochimique, minéralogique et hydrochimique , Thèse de Doctorat En Sciences de La Terre et Environnement ,Université de Toulouse .
- **Sdiri A., Higash T., Chaabouni R. (2012)**. Competitive removal of heavy Metals from aqueous solution by montmorillonitic and calcareous clays, *Water Air Soil Pout*, N° 223, pp. 1191- 1204.
- **Sedira .N(2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes . MEMOIRE de MAGISTER en chimie physique et analytique . Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
- **Soleimani .M et T. Kaghazchi(2008)**, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology*. 99 5374-5383.
- **Subramaniam .K, Vithayaveroj .V, Yiacoumi .S et Tsouris .C (2003)**. Copper uptake by silicia and iron oxide under high surface coverage conditions : surface charge and sorption equilibrium modeling. *Colloid and Interface Science*. Vol. 268, pp. 12-22.
- **Valix .M, Cheung.W.H, and G. McKay(2006)**, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, **22**(10): p. 4574-82
- **Vegliò .F, Esposito .A, et Reverberi .A.P (2003)** , Standardisation of heavy metal biosorption tests: Equilibrium and modelling study, *Process Biochemistry*. 38 (2003) 953–961. doi:10.1016/S0032-9592(02)00235-2.
- **Wang .Y, Gao .B.Y, Yue .W.W et Yue .Q.Y (2007)**. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A*, Vol. 308, pp. 1–5.
- **Weber .W.J et Morris .J.C (1963)**. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng*, N° 89, pp. 31–60.
- **Wei .Q et Ying .Z (2006)**. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 483–488.
- **Youcef L., Ouakouak A., Achour S. (2011)**. Etude de l'élimination du cuivre des eaux par adsorption. Atelier international : Utilisation et valorisation des ressources en eau pour le développement durable des écosystèmes arides UVREDEA, C.R.S.T.R.A, 13-14 Novembre, Biskra, Algérie.
- **Zhang .K, Cheung .W.H, and M. Valix(2005)**, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, **60**(8): p. 1129-40

Références bibliographiques

- (<https://www.lenntech.fr/bibliotheque/index.htm>).
- <https://www.universalis.fr/encyclopedie/cuivre/2-proprietes-du-cuivre/>