

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT D'ENVIRONNEMENT ET DES SCIENCES AGRONOMIQUES



MEMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MAGISTER EN ECOLOGIE
OPTION: BIODIVERSITE ET PATHOLOGIE DES ECOSYSTEMES

INTITULE

***ETUDE COMPARATIVE ENTRE L'EFFET DE QUELQUES
ADSORBANTS SUR LA QUALITE DES MILIEUX AQUEUX POLLUÉS
PAR LE PLOMB***

Présenté par : Bouchemella Hayet

Devant le Jury :

Président : Leghouchi Essaid Professeur de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia

Rapporteur : Khelili Smail Professeur de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia

Examineur : Mayache Boualem Professeur de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia

Examineur : Ferkhi Mosbah MCA de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia

2015/2016

Dédicace

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,

A mon cher époux

A mes enfants "omar, badiro et ahcen"

A ma belle famille

A mes frères et sœurs et belle sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Pharmacologie et phytochimie à la Faculté des Sciences de la nature et de la vie et des sciences de l'univers, réalisé aussi dans le Laboratoire de biologie de l'Université de Jijel, et au laboratoire LISE à l'université Notre Dame de Namur, en Belgique, dont le directeur est le professeur Jean-Jacques Pireaux.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, le professeur KHELILI Smail qui a encadré ce travail et à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur LAGHOUCI Essaid, professeur à l'Université de Jijel, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de ce mémoire.

Ma gratitude va à Monsieur, MAYECHE Boualem Professeur à l'Université de Jijel, pour avoir accepté de participer à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

De même je tiens à remercier Monsieur FERKHI Mosbah, Maître de Conférences à l'Université de Jijel, pour avoir pris part à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds.....	4
I -1 La pollution de l'eau.....	4
I -2 Les métaux lourds.....	4
I -2-1 Généralités.....	4
I -2-2 Définition.....	5
I -2-3 Les éléments traces métalliques.....	5
I-2-4 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....	5
I-2-5 Origine des métaux lourds.....	6
I-2-5- a- Sources naturelles.....	6
I-2-5- b- Sources anthropiques.....	6
I-2-6 Norme et réglementation.....	7
I-2-7 Toxicité des métaux lourds.....	8
I-2-7- a- Effets des métaux lourds sur l'environnement.....	8
I-2-7 -b-Effets des métaux lourds sur l'homme.....	9
I-2-8 Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds.....	10
I-2-9 Procédés de rétention des métaux lourds sur un solide.....	11
I-2-9- a- Adsorption.....	11
I-2-9- b- Précipitation.....	11
I-2-9-c-Substitution dans le réseau cristallin.....	11
I-2-9-d-Inclusion (piégeage mécanique).....	11
I-3- Généralités sur Le plomb.....	12
I-3-1- Éléments de chimie du plomb.....	12
I-3-2- Origine du plomb.....	12
I-3-2- a- Sources naturelles.....	13
I-3-2- b- Sources anthropiques.....	13
I-3-3- Utilisation du plomb.....	13
I-3-4- Toxicité du plomb.....	14
Chapitre II : l'adsorption.....	15
II-L'adsorption.....	15
II-1- Définition.....	15
II-2-1- L'adsorption physique : (La physisorption).....	15

II-2-2- L'adsorption chimique :(la chimiosorption).....	15
II-3- Applications de l'adsorption.....	16
II-4- Cinétique d'adsorption.....	16
II-5- Facteurs influencent l'équilibre d'adsorption.....	17
II-5-1- La Surface spécifique.....	17
II-5-2- La Structure de l'adsorbant.....	17
II-5-3- La porosité.....	17
II-5-4- La solubilité.....	17
II-5-5- La Polarité.....	18
II-5-6- La Température.....	18
II-5-7- Le PH.....	18
II-6- Les grands types d'adsorbants.....	18
II-6-1- Les charbons actifs.....	19
II-6-2- Les zéolithes.....	19
II-6-3- Les alumines activées.....	19
II-6-4- Les argiles.....	20
II-6-5- Les gels de silice.....	20
II-7- la poudre de coquille d'œufs.....	20
II-7-1- la coquille d'œufs.....	21
II-7-2 - Propriétés physiques et chimiques de coquille d'œufs.....	22
II-7-3- Utilisation des coquilles d'œuf.....	22
II-7-4- Utilisation de la poudre de coquilles d'œuf.....	22
II-8- le kaolin.....	24
II-8-1- Classification.....	25
II-8-2- Propriétés physico-chimiques.....	25
II-8-3- Applications du kaolin.....	26
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	27
III- Présentation de la zone d'étude.....	27
III-1- Barrage de Beni Haroun.....	27
III-2- Principaux usages des eaux du barrage.....	28
III-3- Les pollueurs de l'eau de barrage.....	28
III-3- a- Pollueurs industriels.....	28
III-3- b- Pollueurs agricoles.....	28
III-3- c- Pollueurs domestiques.....	28
III-4- Climatologie de la zone d'étude.....	28

III-5- Prélèvement de l'eau.....	29
III-6- Préparation des adsorbants.....	29
III-6-1- Préparation de la poudre de coquilles d'œufs.....	29
III-6-2- Préparation de la poudre de Kaolin.....	30
III-7- Etude de la nature acido-basique des adsorbants.....	30
III-8- Préparation des solutions échantillon.....	30
III-8-1- Préparation de la solution étalon destinée au traitement par les adsorbants.....	30
III-8-2- Préparation des solutions étalons-courbes d'étalonnage.....	30
III-8-3- Mesure du pH.....	31
III-8-4- Mesure de la température.....	31
III-8-5- Mesure de la concentration du plomb.....	31
III-9- La spectroscopie d'absorption atomique.....	31
III-9-1- Principe de la spectroscopie d'absorption atomique.....	31
III-9-2- Description de l'appareillage.....	33
III-9-2- a- La source de radiation	33
III-9-2- b- Le système d'atomisation.....	33
III-9-2- c- Le dispositif de la flamme air acétylène.....	33
III-9-2- d- Un monochromateur (filtre).....	33
III-9-2- e) Un dispositif de réception photo électrique et de mesure.....	34
III-9-2- f- Un détecteur.....	34
III.9.3. Protocole suivi et dosage de Plomb	34
III.9.3. Protocole suivi et dosage de Plomb.....	34
III-10- La spectroscopie de photoélectrons X.....	34
III.11. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
III.12. La diffraction des rayons X (DRX).....	35
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	36
IV-1- Etude de la nature acido-basique de la poudre de coquilles d'œuf et du kaolin	36
IV-2- Résultats de l'application de la poudre de coquille d'œufs aux solutions standards de plomb.....	37
IV-2-1- Variation du PH.....	37
IV-2-2- Variation de la température.....	39
IV-2-3- Variation de la concentration de plomb.....	41
IV-3- Résultats de l'application du kaolin aux solutions standards.....	44
IV-3-1- Variation du pH.....	44
IV-3 -2- Variation de la température.....	46

IV-3-3- Variation de la concentration de plomb.....	49
IV-4- Application de la poudre de coquilles d'œufs à l'eau du barrage de Beni Haroun	52
IV-4-1- Variation de la concentration de plomb.....	53
IV-5- Application de la poudre de kaolin sur l'eau de barrage de Beni- Haroun	53
IV-5-1- Variation de la concentration de plomb.....	54
IV.6. Etude de la forme adsorbée du plomb sur la surface de la poudre de coquille d'œuf	54
IV.6.1. Etude de la poudre de coquille d'œuf par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
IV.6.2. Etude de la poudre de coquille d'œuf par la technique de diffraction des rayons X (DRX).....	55
IV.6.3. Etude de la poudre de coquille d'œuf par la spectroscopie de photoélectrons (XPS)	55
Conclusion et perspectives.....	62
Références bibliographiques	64
Annexe.....	71

Liste des tableaux

Tableau 1 : principales sources de métaux et métalloïdes.....	7
Tableau 2 : Les normes algériennes des rejets d'effluents liquides industriels.....	7
Tableau 3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE.....	8
Tableau 4 : valeurs moyennes des émissions des métaux lourds.....	9
Tableau 5 : Toxicité de quelques éléments traces métalliques.....	10
Tableau 6 : procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	11
Tableau 7 : Propriétés physiques et chimiques de coquille d'œufs.....	22
Tableau 8 : Conditions expérimentales d'analyse du plomb et gamme d'étalonnage.....	31
Tableau 9 : Variation de la température en fonction de la concentration initiale de la poudre de coquilles d'œufs et la vitesse d'agitation.....	41
Tableau 10 : Variation de la température ΔT ($^{\circ}C$) en fonction de la quantité du kaolin et de la vitesse d'agitation.....	49
Tableau 11 : Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K00), avant la mise en contact avec la solution de plomb.....	57
Tableau 12 : Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K10), après la mise en contact avec la solution de plomb.....	60
Tableau 13 : Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K20), après la mise en contact avec la solution de plomb.....	60
Tableau 14 : Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K30), après la mise en contact avec la solution de plomb.....	61

Listes des figures

Figure 1 : Bioamplification des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.....	9
Figure 2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	12
Figure 3 : l'image FESEM de la section transversale montrant la coquille.....	21
Figure 4 : ultra structurale (a) et schématique (b) vue de la coquille.....	21
Figure 5 : Structure 11 de la Kaolinite, le constituant principal du Kaolin.....	25
Figure 6 : SEM montrant les plaques et les pile de kaolin (1 bars = 10 μm).....	26
Figure 7 : localisation de barrage Beni Haroun.....	27
Figure 8 : Expression de la loi de Beer-lambert.....	32

Figure 9 : Principe d'un spectrophotomètre.....	32
Figure 10 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.....	33
Figure 11 : Variations du pH et de la température de la suspension de la poudre de coquilles d'œufs, dans l'eau distillée, en fonction de du temps (t = 0 à 10 minutes).....	36
Figure 12 : Variations du pH et de la température de la suspension de kaolin dans l'eau distillée, en fonction de du temps (t = 0 à 10 minutes).....	36
Figure 13 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	37
Figure 14 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	38
Figure (15) : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	38
Figure 16 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	39
Figure 17 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	40
Figure 18 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	40
Figure 19 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	42
Figure 20 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	42
Figure 21 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	43

Figure 22 : Simulation de la spéciation du plomb en solution aqueuse en fonction du pH prédite par le logiciel MINAQL.....	44
Figure 23 : capacité d'élimination du plomb selon la masse initial de l'adsorbant et la vitesse d'agitation.....	44
Figure 24 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	45
Figure 25 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	46
Figure 26 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	46
Figure 27 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	47
Figure 28 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (20g/800ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	48
Figure 29 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).....	48
Figure 30 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	50
Figure 31 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min)	51
Figure 32 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr/min).	51
Figure 33 : capacité d'élimination du plomb selon la masse initial de l'adsorbant et les vitesses d'agitation.....	52

Figure 34 : variation de la température et du pH en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de coquilles d'œufs (t = 0 à 10min) (20g/800ml) (200tr/min).....	52
Figure 35 : variation de la concentration en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de coquilles d'œufs (t = 0 à 10min) (20g/800 ml) (200tr/min).....	53
Figure 36 : variation de la température et du pH en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de kaolin (t=0 à 10min) (20g/800 ml) (200tr/min).....	53
Figure 37 : variation de concentration en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de kaolin (t=0 à 10 min) (20g/800 ml) (200tr/min)	54
Figure 38 : Image MEB de la poudre de coquille d'œuf montrant une structure poreuse. Les grains forment des agrégations par endroit.....	55
Figure 39 : Spectres de DRX des poudres de coquille d'œuf et de kaolin.....	55
Figure 40 : Spectre XPS général montrant les éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (poudre K00).....	56
Figure 41 : Région XPS de l'élément carbone à la surface de la poudre de coquille d'œuf (K00).....	56
Figure 42 : Région XPS du calcium à la surface de la poudre de coquille d'œuf.....	58
Figure 43 : Région XPS de l'oxygène à la surface de la poudre de coquille d'œuf.....	58
Figure 44 : Spectre général de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).....	58
Figure 45 : Région XPS du plomb à la surface de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).....	59
Figure 46 : Région XPS de l'oxygène à la surface de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).....	59
Figure 47 : Région XPS du plomb à la surface de la poudre K20 (après la mise en contact de 20 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).....	60

Figure 48 : Région XPS du plomb à la surface de la poudre K30 (après la mise en contact de 30 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).....**61**

Liste des abréviations

Å	Angström
Abs	Absorbance
Al	Aluminium
As	Arsenic
Cd	Cadmium
CEE	Communauté économique européenne
CHAP	carbonate d'hydroxyapatite
cm ²	Centimètre carré
cm ⁻³	Centimètre cube
Co	Cobalt
Conc	Concentration
CPS	Coup par seconde
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
D_f	Coefficient de diffusion
DRX	Diffraction des rayons X
D_s	Coefficient de diffusion
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ETM	Elément trace métallique
Fe	Fer
ha	Hectare
Hg	Mercure
kJ/mol	Kilojoule/mole
K_t	Coefficient de transfert
kV	Kilovolt
k _α	La raie α du cuivre
l	Litre
m/V	Masse de poudre par rapport au volume de la solution standard de plomb
MEB	Microscopie électronique à balayage (SEM en anglais)
mg	milligramme
min	Minute
ml	millilitre
Mm ³ /an	Million de mètre cube par an

Liste des abréviations

Mn	Manganèse
Ni	Nickel
nm	nanomètre
Pb	Plomb
Pb	Plomb
pm	Picomètre
ppm	partie par million
R²	Coefficient de corrélation
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
Se	Sélénium
Sn	Etain
t	Temps
T/an	Tonne/an
T°C	Température
Ti	Titane
tr	tour
tr/min	tours/minutes
u	Unité de masse atomique
ua	Unité arbitraire
V	Vanadium
V	Volt
VA	Vitesse d'agitation
XPS	Spectroscopie de photoélectron X
Z	Numéro atomique
Zn	Zinc
µm	Micromètre

Introduction général

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...), constitue depuis plus d'un siècle un problème grave et source de grande inquiétude auprès des pouvoirs publics et de la communauté scientifique, puisque elle menace la santé publique et l'environnement au niveau national et international. La présence de polluants inorganiques, en particulier les métaux lourds, dans les systèmes aquatiques est préoccupante en raison de leur non-biodégradabilité, leur mobilité et leur toxicité. En effet, les métaux lourds peuvent s'accumuler dans le corps humain au fil du temps, en quittant leur site de pollution initial (grâce à leur mobilité), les eaux et les sédiments, passant par la chaîne alimentaire, entraînant des effets graves sur la santé [1]. Parmi ces métaux lourds, le plomb est particulièrement dangereux en raison de son effet nocif non réparable.

De nombreux procédés d'élimination des ions métalliques nuisibles à partir de solutions aqueuses existent. Parmi ceux-ci on peut citer la précipitation chimique, l'extraction liquide-liquide, la coagulation-floculation, l'osmose inverse, et l'adsorption sur charbon actif et d'autres adsorbants. Cependant, ces méthodes sont économiquement relativement non rentables ou techniquement complexes, et ne sont utilisées que dans des cas particuliers de traitement des eaux usées. En outre, la plupart de ces procédés ne sont efficaces que lorsqu'il y a des niveaux élevés de métaux en solution aqueuse. Le processus d'adsorption, qui consiste en l'immobilisation du métal dans l'eau contaminée sur un support solide, a attiré l'attention au cours des dernières décennies, car il offre des avantages tels que le rendement élevé et le faible coût d'exploitation, et parce qu'il est respectueux de l'environnement par rapport aux méthodes classiques de traitement [2].

Récemment un intérêt accru a été consenti dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux bon-marché, capables d'éliminer les métaux lourds toxiques de l'eau contaminée. Ainsi, des travaux de recherches ont, entre autre, porté sur la capacité de fixation des métaux lourds sur les déchets tels que ceux de thé et de café, coquilles de noisettes, bananes et pelures d'orange, noix de coco, écaillés de cacao...etc.

Par ailleurs, à l'échelle nationale la production des œufs de poules atteint près de 5 milliards d'unités en 2011 [3]. En considérant que les coquilles d'œufs représente 10% de la masse totale, donc enivrent 6g, on constate qu'environ 30 000 tonnes de coquilles produites par an, sont jetées comme déchets. D'un autre côté, la production actuelle de kaolin est de 25 000 tonnes/an, produit pour les besoins des industries céramiques et du papier, et exploité au niveau de quatre gisements à potentiel économique important : Tamazert, Sidi Ali Bounab, Chekfa et Djebel Debbagh. Les réserves en place sont estimées à 20 millions de tonnes [4]. Ces deux matériaux (kaolin et coquilles d'œufs) ont attirés notre intérêt dans le but de les exploiter en tant qu'adsorbants dans l'élimination du plomb polluants les eaux.

Ainsi, le présent travail a pour but de :

- ✓ Tester deux matériaux (la poudre de coquilles d'œufs et le kaolin de Mila) en vue d'éliminer le plomb des solutions aqueuses.
- ✓ Etudier l'influence des paramètres expérimentaux (masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation) sur le pouvoir adsorbant des deux poudre vis-à-vis du polluant utilisé.
- ✓ Déterminer sous quelle (s) forme (s) chimique (s) le plomb est fixé sur l'adsorbant, en utilisant la spectroscopie de photoélectron (XPS).

Ce mémoire comporte plusieurs parties et chapitres :

La première partie présente une synthèse de données bibliographiques sur la pollution des eaux par les métaux lourds. Cette partie aborde également des généralités sur le métal étudié, le plomb, et présente enfin des généralités sur l'adsorption et les adsorbants utilisés.

Dans la deuxième partie, nous exposons les produits, le matériel et le protocole expérimental, préparation des solutions et des adsorbants.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussions sont présenté dans la troisième partie.

Nous avons terminé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats et quelques perspectives que nous avons jugé nécessaires à réaliser.

CHAPITRE I

Pollution des eaux par les métaux lourds

I. Pollution des eaux par les métaux lourds

I-1. La pollution de l'eau

L'importance de l'eau dans l'économie humaine est inestimable et ne cesse de croître. Ainsi, l'approvisionnement en eau douce devient une tâche de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie, que du développement accéléré des techniques industrielles modernes, tous soumis aux besoins considérables et insatiables de la civilisation moderne [5].

Dès lors, la recherche d'eau propre, fraîche et potable a toujours été une priorité. Bien avant la révolution industrielle, l'eau disponible dans les lacs, les rivières et les réservoirs souterrains était pure et adaptée à la vie humaine.

Cependant, la demande en eau a considérablement augmenté en raison de l'industrialisation rapide, et de l'émergence de méthodes modernes d'activités agricoles et domestiques [6].

La pollution permanente est liée aux rejets industriels, aux eaux usées d'origine urbaine, à l'emploi dans l'agriculture des pesticides et des engrais, ajouté à tous ceci la pollution exceptionnelle liée aux déversements intempestifs ou accident de transport [5].

Les eaux usées industrielles est la principale source de métaux lourds, colorants et autres polluants organiques. Les métaux lourds, des polluants organiques et des colorants sont présents dans les secteurs industriels de fabrication de batterie, de teinture, de textile, de papier, la fabrication de peinture et beaucoup d'autres industries. L'élimination de ces polluants des eaux usées industrielles a suscité beaucoup d'intérêts pratiques en raison de plus de souci à cause de leur impact sur l'environnement. Ainsi, un grands nombre de polluants se trouvent de façon permanente dans les eaux usées industrielles dans les pays développés et ceux en voie de développement, qui sont nuisibles à la fois à la vie humaine et animale et au écosystème en général [6].

I-2. Les métaux lourds

I-2-1. Généralités

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) [7].

D'un point de vue biologique, en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

a) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu) du nickel (Ni) du zinc (Zn) du fer (Fe).

b) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Mg), et du cadmium (Cd) [8].

I -2-2. Définition

L'appellation 'métaux lourds' est consacrée, en général, aux éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) [9]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ✓ ils sont non dégradables au cours du temps.
- ✓ ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- ✓ ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [10].

I -2-3. Les éléments traces métalliques

La convention de Genève désigne par le terme 'métaux lourds' les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Cependant, ce terme est souvent remplacé par 'éléments traces métalliques' (ETM). Les métaux lourds sont considérés à l'état de trace lorsque leur concentration est inférieure à 1 g.kg^{-1} de matière sèche dans la croûte terrestre ou inférieure à $0,1 \text{ g.kg}^{-1}$ de matière sèche chez les êtres vivants. La plupart des ETM ne sont que très faiblement volatils et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux ETM un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère. Ainsi, même si nombre d'entre eux sont indispensables dans les différentes étapes des divers cycles métaboliques (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), l'augmentation de leur concentration dans l'environnement, associée à leur capacité d'accumulation, induisent des risques pour le développement des différents organismes [11].

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement 'lourds' (par exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indistinctement des métaux et des métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation 'éléments traces métalliques' ou par extension 'éléments traces' est préférable à celle de métaux lourds [12].

I-2-4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui ont à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands divers des liaisons

ioniques, covalentes ou intermédiaires, donnant naissance à des complexes plus ou moins stables [13].

Contrairement aux contaminants organiques, les éléments métalliques sont indéfiniment stables en tant que tels et ne se dégradent pas dans l'environnement. C'est pour cette raison, que les métaux peuvent s'accumuler le long des chaînes alimentaires, et peuvent atteindre, au bout de ces chaînes, des concentrations qui sont supérieures de plusieurs fois à celles trouvées dans l'eau dans l'air et dans le sol [14].

I-2-5. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faible (en concentration inférieure à 1% en moyenne). Ils ne représentent que 0.6 % du total des constituants minéraux de la croûte terrestre, alors que les éléments majeurs en composent 99.4% [14].

a- Sources naturelles

La plupart des métaux et des métalloïdes se trouvent dispersés dans la nature. Dans les roches, les filons de minerai, le sol, l'eau et l'air. Leur distribution est hétérogène et les teneurs sont généralement basses dans le sol, l'eau et l'air [15]. Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. Ainsi, leur seule présence n'est pas indicatrice d'une pollution. La concentration de métaux lourds et métalloïdes dans des sols non contaminés par l'activité humaine est essentiellement liée à la géologie du matériau parent à partir duquel le sol s'est formé [12].

A l'échelle du globe, Al, Fe, Mn, Ti et Co sont essentiellement d'origine naturelle alors que Pb, Cu, Zn, As, Se et Ag sont essentiellement d'origine anthropique. Cr, Hg, V, Ni, Cd ont, quant à eux, ont une double d'origine [16]. Tous ces éléments ont des sources naturelles telles que les volcans, les océans, les feux de forêts, etc. Ils entrent tous dans la composition de la croûte terrestre et sont alors regroupés sous le terme d'éléments traces car ils en représentent 0,6 % (en masse) du total de ses constituants [17].

b- Sources anthropiques

La principale source de pollution de l'environnement par les métaux lourds est l'industrie, à savoir la métallurgie, la galvanoplastie, les industries de finition des métaux, les tanneries, la fabrication de produits chimiques, le drainage des mines et la fabrication de batterie [18].

Le tableau 1 présente une synthèse des principales sources de métaux et métalloïdes [12].

Tableau 1 : principales sources de métaux et de métalloïdes [12].

Elément	Sources
As	Sous-produits miniers, pesticides, déchets chimiques, préservateur de bois
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mines, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industrie, mines
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Se	Sources géologiques naturelles, charbon
Zn	Déchets industriels, plomberie

I-2-6. Norme et réglementation

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement (Tableau 2). Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30° C et un pH qui devant être compris entre 5,5 et 8,5 [19].

Tableau 2 : Les normes algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [19].

Eléments	Valeurs maximales mg/l
CN	0,1
AL	5
Cd	0,2
Cr	3
C	0,1
Fe	5
Mn	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissible dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau 3). Cependant une importante variabilité existe encore entre les pays européens [20].

Tableau 3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE [20].

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
mg/l	5	2	5	5	0,2	1	5	2	3	0,05	CEE
	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,1	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0,1	Suisse

I-2-7. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- ✓ Leur non-dégradabilité.
- ✓ leur toxicité même à faible concentration.
- ✓ Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn VII et de l'As III qui sont plus toxiques que le Mn II et l'As V. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément (non complexés), ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [21].

a- Effets des métaux lourds sur l'environnement

De nombreux métaux lourds, introduits dans l'environnement aquatique contenus dans les rejets industriels ou existant naturellement dans les eaux (tableau 4), sont susceptibles de se concentrer chez les végétaux et les animaux à des niveaux parfois considérablement plus élevés que celui avec lequel ils sont présents dans l'eau. Cette bioaccumulation résulte soit d'une contamination directe par l'eau, soit d'une contamination indirecte par voie alimentaire. Pour certains polluants comme le mercure, on a montré qu'il y avait non seulement une bioaccumulation mais aussi une biomagnification, c'est-à-dire augmentation de la concentration dans les prédateurs par rapport à leurs proies [22]. Il arrive parfois que les effets des métaux soient indirects, c'est-à-dire transmis via la chaîne trophique.

La contamination par les métaux peut perturber les réseaux trophiques en modifiant la composition taxonomique, la structure et la taille des communautés de macro invertébrés benthiques. Ces derniers jouent un rôle important dans le milieu aquatique en jouant le rôle, entre autres, de proies pour les populations de poissons benthivores [23].

Tableau 4 : valeurs moyennes des émissions des métaux lourds [25].

Métal	Valeur moyenne des émissions (T/an)	
	Sources naturelles	Source anthropiques
Chrome	44.000	30.77
Cuivre	28.000	38.189
Nickel	30.000	55.642
Plomb	12.000	331.854
zinc	45.000	131.866

Après la libération de ces ETM dans l'environnement, suite à leur emploi direct (nickel et cadmium dans les accumulateurs Ni-Cd par exemple) ou comme sous-produits (libération de mercure lors de la combustion du charbon par exemple), ces éléments peuvent se retrouver :

- ✓ dans l'air ;
- ✓ dans les eaux ;
- ✓ dans les sols et les sédiments ;
- ✓ dans les organismes végétaux et animaux.

De plus, chacun de ces compartiments environnementaux peut à son tour entraîner la contamination d'un autre compartiment. La figure 1 illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine [24].

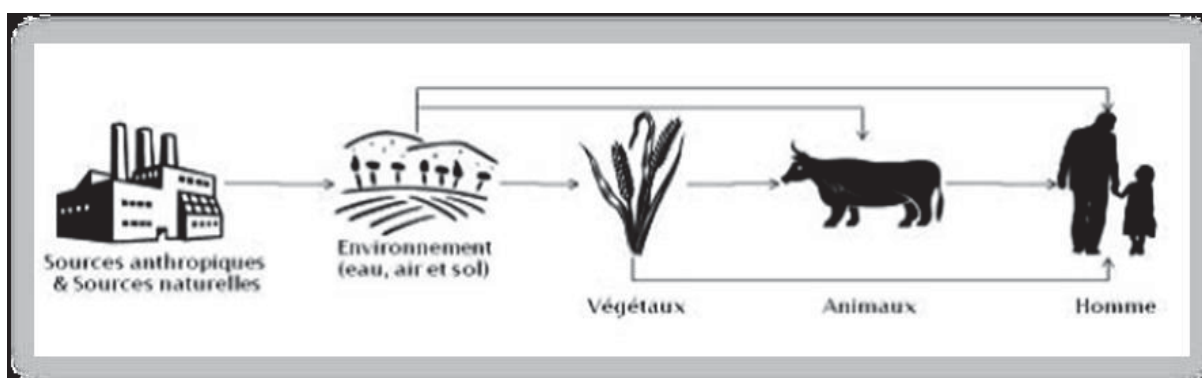


Figure 1. Bioamplification des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine [24].

b- Effets des métaux lourds sur l'homme

La présence des polluants minéraux tels que les métaux lourds dans les systèmes aquatiques est une préoccupation considérable en raison de leur non-biodégradabilité, leur mobilité et leur toxicité. Les métaux lourds peuvent s'accumuler dans le corps humain au fil du temps, entraînant des effets

graves sur la santé. En conséquence, la recherche de solutions pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées constitue un grand défi et une nécessité extrême au cours des dernières années [26].

Les principaux éléments traces potentiellement toxiques pour l'homme sont le cadmium, le mercure, le plomb et l'arsenic. Ces éléments ont un comportement cumulatif qui peut conduire à de graves lésions biochimiques. Les métaux lourds sont captés dans l'organisme par les composés porteurs de thiols (aminoacides soufrés) que l'on retrouve principalement dans les phanères (ongles, cheveux).

La contamination de l'homme par les éléments traces emprunte plusieurs voies (air, eau, sol) et ce passage d'un élément trace du sol à l'humain se fait en plusieurs étapes. C'est pourquoi il est difficile d'établir les relations du type : dose / effet sur l'homme [27].

Un toxique n'affecte pas tous les organes avec la même intensité. Ils agissent plus spécifiquement sur certains organes (organes cibles) du fait d'une plus grande sensibilité de ces organes ou d'une concentration plus élevée de la molécule inchangée et/ou de ses métabolites à leur niveau. Les organes cibles des métaux lourds sont le plus souvent la peau, l'appareil respiratoire, le système nerveux central et périphérique, le foie et les reins (Tableau 5) [24].

Tableau 5 : Toxicité de quelques éléments traces métalliques [9].

Particules	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affections du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

I-2-8. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds

Diverses méthodes sont disponibles pour l'élimination des polluants toxiques de l'eau et des eaux usées, à savoir l'osmose inverse, l'échange d'ions, la précipitation, l'électrodialyse, l'adsorption etc. (tableau 6).

Parmi ceux-ci, l'adsorption est de loin la plus largement utilisée comme procédé d'élimination de polluants en raison de sa capacité d'enlèvement élevée et la facilité de fonctionnement à grande échelle [2].

Tableau 6 : procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds [28].

Métal lourd	Méthode d'élimination
Mercure	Coagulation
Plomb	Filtre à sable
Zinc	Filtration charbon actif
Vanadium	Pré chloration
Argent	Electrodialyse
Nickel	Echangeur d'ion
Chrome	Osmose inverse
Cadmium	Haute concentration

I-2-9. Procédés de rétention des métaux lourds sur un solide

La Figure 2 (Manceau *et al.* 2002) illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants [29] :

a- Adsorption : phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption le processus inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent de la surface du substrat.

b- Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide (sous forme d'un précipité). Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores de l'adsorbant ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité

c- Substitution dans le réseau cristallin : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin pourvu que sa charge et sa taille soient similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

d- Inclusion (piégeage mécanique) : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

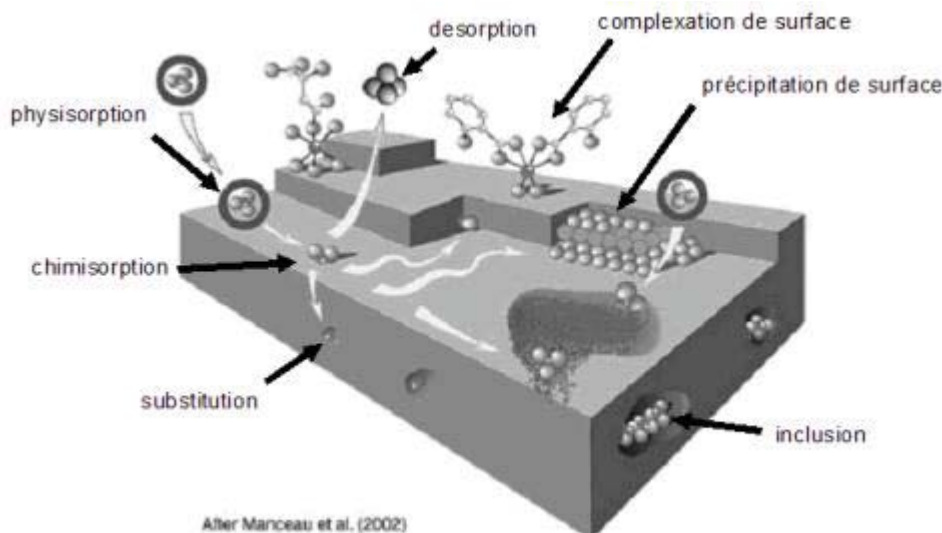


Figure 2 : Principales interactions entre une entité chimique (atome, ion ou molécule) et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau *et al.* 2002) [30].

I-3. Généralités sur Le plomb

I-3.1. Éléments de chimie du plomb

Le plomb est un métal gris bleuâtre et malléable capable de se répartir entre différents compartiments de l'environnement, ce qui constitue un enjeu de taille étant donné qu'il y a un échange permanent entre eux. En effet, sa densité est élevée et son point de fusion est bas. Il est ductile et peut être travaillé avec des techniques peu coûteuses. L'essentiel de ses caractéristiques sont mentionnées ci-dessous :

Masse atomique relative = 207,2 u.

Nombre atomique (Z) = 82.

Rayon de covalence = 147 pm.

Rayon ionique = 120 pm.

Étages d'oxydations: +2 et +4.

Densité = 11,34 g.cm⁻³.

Température de fusion = 327°C [31].

I-3-2. Origine du plomb

Le plomb est relâché dans l'environnement suivant divers processus naturels, mais depuis le développement d'industries telles que la métallurgie, la combustion des charbons, l'emploi des peintures et surtout l'utilisation de composés à base de plomb dans les carburants, les quantités de plomb émises dans le milieu naturel sont considérables [32].

a- Sources naturelles

En dehors des zones de gisements plombifères, le plomb est un constituant naturel, largement réparti dans la croûte terrestre à des teneurs de l'ordre de 13mg/Kg. Les soles acides sont généralement moins riches en plomb que les soles alcalines. Il peut être présent sous forme de carbonates (cérusite), de phosphates (pyrophosphite), mais surtout de sulfure (galène) [5]. Le plomb soluble ajouté au sol réagit avec des argiles, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxydes et la matière organique, si bien que la concentration du plomb en phase aqueuse est fortement diminuée. Pour des pH supérieurs à 6, le plomb est soit adsorbé à la surface des argiles soit précipité sous forme de carbonate de plomb.

Le plomb existe sous deux états de valence : +2 et +4. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins. La chimie aqueuse de ce métal est principalement contrôlée par les espèces carbonatées et hydroxylées [12].

b- Sources anthropiques

Différentes sources anthropiques de Pb ont été rapportées :

- Secteur agroalimentaire (épandages de lisiers, engrais, foies et rognons de bœuf et de veau, légumes verts, fruits à baies et concentrés de tomates),
- contamination ponctuelle (peintures des habitations anciennes, accumulateurs au Pb, plastiques, sidérurgie-métallurgie-fonderie, traitements de déchets notamment par incinération de déchets ménagers et municipaux, textiles, antirouille, mastics, munitions, jouets, poteries, émaux, les poids utilisés dans la pêche et la soudure, pigments de Pb ajoutés au verre pour la protection contre les rayonnements des écrans de télévision et des ordinateurs, conteneurs de stockage des déchets nucléaires, et tabliers de protection contre les rayons X, etc.) [31].

I-3-3. Utilisation du plomb

Le plomb est utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, ainsi que dans les carburants automobiles. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie [33].

Actuellement de nouvelles applications de ce métal sont apparues, alors que d'autres applications historiques ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants. Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse.

Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb. En 2004, les batteries destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent

72 % de la consommation de plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de cette consommation [34].

I-3-4. Toxicité du plomb

Le plomb est l'un des quatre métaux les nocifs pour la santé (perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle, problèmes aux reins, perturbation du système nerveux, dommages au cerveau, etc...) [35].

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques.

- ✓ Les premiers provoquent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le Calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies. Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés pour cause d'exposition prolongée au Plomb. Finalement, chez la femme enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus.

- ✓ Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique. Les symptômes les plus fréquents sont la perte de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales. Ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb. Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes [34].

CHAPITRE II

L'adsorption

II. L'adsorption

II-1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial réversible, provoquant l'accumulation des molécules de soluté à l'interface solide-liquide ou solide-gaz [36].

C'est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques de notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [37].

II-2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption) [38].

II-2-1- L'adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte d'interactions de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface [37]. Ces forces, dites de Vander Waals, agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 kJ/mol [39]. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [30].

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 [40].

II-2-2. L'adsorption chimique

Un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant et qui résulte d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les atomes de la surface

d'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Des modifications ont lieu dans les secteurs moléculaires libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mol [39].

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [41].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, qui viennent après la première couche, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [42].

II-3. Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption sont [43] :

- ✓ Le raffinage des produits pétroliers ;
- ✓ Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ✓ La catalyse chimique ;
- ✓ La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- ✓ La décoloration des liquides ;
- ✓ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

II-4. Cinétique d'adsorption

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

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

particulaires (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

- ✓ **4ème étape** : l'adsorption [42].

II-5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

II-5-1. La Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption de la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [44]. En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique : plus cette surface est importante, plus grand sera la quantité de molécules adsorbées. Il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [45].

II-5-2. La Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande, ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [42].

II-5-3. La porosité de l'adsorbant

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores et elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [46].

II-5-4. La solubilité dans le solvant

D'après Lundelius, moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. Pour qu'une molécule soit adsorbée il faut d'abord qu'elle rompe le lien avec le solvant. [39]

II-5-5. La Polarité du soluté adsorbé

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est

par contre moins importante voir insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine .etc.) [45].

II-5-6. La Température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à basse température. Pour cause d'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente pour des raisons thermodynamiques. Pour cette raison il est préférable d'effectuer l'opération à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Des températures inférieures à 40° C sont préconisées [47].

II-5-7. Le pH

L'effet du pH sur l'adsorption des métaux a été particulièrement étudié. Ainsi, une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse), après échange des cations métalliques avec les ions H⁺ sur certains sites de surface [44]. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acide [39].

II-6. Les grands types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse (surface spécifique). Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après une activation visant l'augmentation de la porosité [20].

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

Il se fabrique environ 150 000 tonnes/an de zéolithes, 400 000 tonnes/an de charbons actifs, 75 000 tonnes/an d'aluminés activés, 400 000 tonnes/an d'argiles et 25 000 tonnes/an de gels de silice [48].

II-6-1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière carbonée, charbon ou matériau végétal, conduisant à un charbon de bois qui subit une oxydation contrôlée par la vapeur d'eau visant à créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons

actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits 'chimiques', car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [48].

II-6-2. Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés cristallins. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline, devenant spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très élevés. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui dissouts dans les eaux [42].

II-6-3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) conduisant à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, qui possède une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [48].

II-6-4. Les argiles

Le terme 'argiles' désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

L'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition très diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles présentent, la présence des charges électriques à la surface, et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs ou contre-anions, sont

les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et conférant à ces argiles des propriétés hydrophiles [49].

II-6-5. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter, ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane ($\text{Si}(\text{OR})_4$). La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [48].

II-7. La poudre de coquille d'œufs

II-7-1. La coquille d'œufs

La coquille d'œufs est un biominéral qui protège l'embryon au cours de son développement. Elle se forme dans l'utérus des poules et est constituée majoritairement de carbonate de calcium (CaCO_3) et une faible proportion de matrice organique. La formation de la coquille requiert de grandes quantités de calcium et de bicarbonates dont le résultat de transports trans-épithéliaux importants dans l'endothélium utérin [50].

Trois différents stades de la formation des coquilles peuvent être différenciés, à savoir (a) initiale, (b) la croissance rapide et (c) stade de terminaison. Le dépôt de la coquille commence avec du carbonate de calcium (CaCO_3) (Sphérulithes nucléation) sur les membranes de coquilles au stade initial. La croissance se poursuit jusqu'à ce que les sphérulithes adjacentes fusionnent. Ensuite, les cristaux colonnaires (de palissades) émergent des sphérules au cours de la phase de croissance rapide, jusqu'à la calcification de la coquille par le dépôt de la couche terminale de la cuticule (stade de terminaison) (figure 3).

Les cristaux de calcite formant la coquille précipitent dans le fluide utérin, un milieu acellulaire contenant du calcium ionisé et du bicarbonate considérablement en excès du produit de solubilité de la calcite, ainsi que le précurseur organique soluble natif et de la matrice de coquille [51].

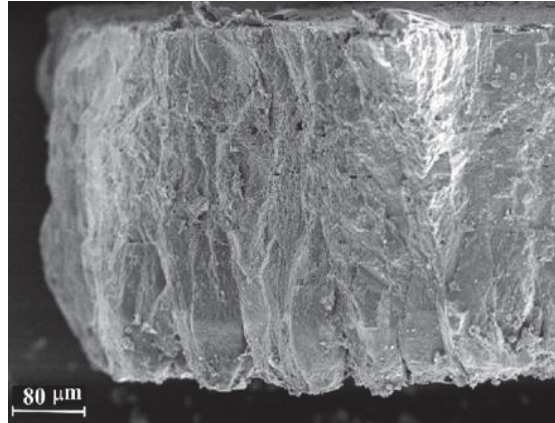


Figure 3 : l'image FESEM de la section transversale montrant la coquille [51].

II-7-2. Propriétés physiques et chimiques de coquille d'œufs

La coquille se compose généralement de matières céramiques qui sont disposés en une structure à trois couches, à savoir la cuticule sur la surface extérieure, une (calcaire) couche spongieuse et d'une lamellaire couche interne (ou mamillaire).

Les couches spongieuses et mamillaires forment une matrice composée de fibres protéiques liées à la calcite (carbonate de calcium), ce qui représente plus de 90% du matériau (Figure 4). Les deux couches sont également réalisées de telle manière qu'il existe de nombreuses ouvertures circulaires (pores). Chaque coquille contiendrait entre 7000 et 17 000 pores. En moyenne, la coquille pèse de 5 à 6 g, avec des propriétés mécaniques remarquables de résistance à la rupture (>30 Newtons) et est de 300 à 350 μm d'épaisseur. Cette structure joue un rôle essentiel dans la protection du contenu de l'œuf de l'environnement physique et microbien et dans le contrôle de l'échange d'eau et les gaz tout au long de la coque. La surface extérieure de la coquille est recouverte d'une protéine de mucine qui agit comme un bouchon soluble dans les pores de la coquille. La cuticule est également perméable au gaz transmis [52].

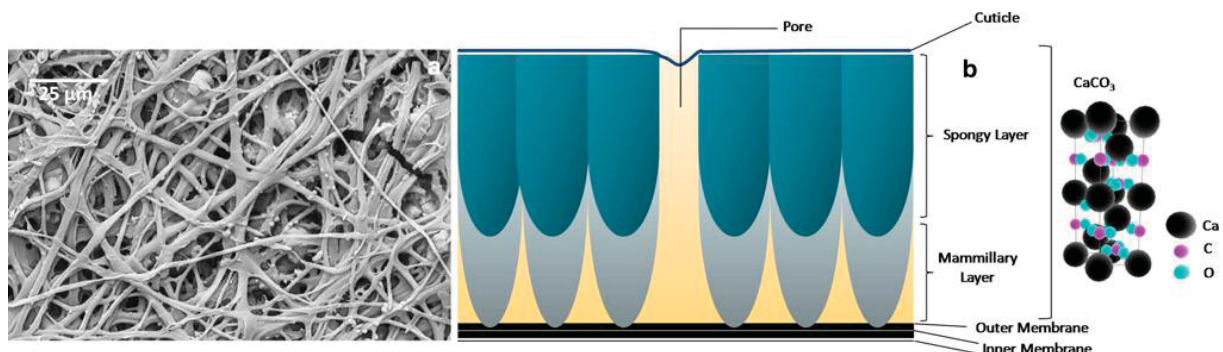


Figure 4 : ultra structurale (a) et schématique (b) vue de la coquille [52].

Elle est composée de 97% de matières solides, dont (94%) de CaCO_3 , 1% de MgCO_3 , 1% de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, des protéines et des traces de lipides [53].

Le tableau 7 montre quelques autres propriétés physicochimiques des coquilles d'œufs.

Tableau (7) : Propriétés physiques et chimiques de coquille d'œufs [54].

Composant	Valeur
Densité réelle (g/cm^3)	2,47
pH (H_2O)	8,3
Capacité d'échange cationique (még/100 g)	9,52
Porosité des particules μm	0,0162
Volume total des pores (cm^3 / g)	0,0065
Aire de surface spécifique BET (m^2/g)	3,23
Contenu de sels solubles (ppm)	
K	12,0
Ca	50,0
Mg	12,0
Na	21,0
La matière organique (%)	5,36
Carbone organique (%)	3,11

II-7-3. Utilisation des coquilles d'œufs

Les œufs sont utilisés en quantités énormes par les fabricants alimentaires et les restaurants. Les coquilles par contre sont jetées comme des déchets. Le sous-produit de la coquille qui résulte des opérations de rupture représente un gaspillage important pour l'industrie de transformation. La plupart de ces déchets sont couramment mis en décharge sans traitement préalable. Parfois, quelques pourcentages de ces sous-produits sont réutilisés et appliqués comme engrais ou additifs alimentaires en raison de leurs contenus nutritionnels élevés tels que le calcium, le magnésium et le phosphore [52].

Les déchets de coquilles d'œufs contiennent des teneurs élevées en carbonate de calcium (85-95%); par conséquent, leur recyclage ou réutilisation a le potentiel de réduire la pollution de l'environnement tout en agissant comme un matériau rentable pour l'immobilisation des métaux lourds dans les eaux usées et le sol [2].

II-7-4. Utilisation de la poudre de coquilles d'œufs

Les recherches ont montré que les coquilles d'œufs et sa membrane peuvent être utilisées comme adsorbant pour le fer, le cadmium, le chrome, le plomb, l'arsenic, les colorants réactifs, les colorants cationiques, les colorants azoïques, et malathion (un insecticide). Les

coquilles d'œufs étaient choisies comme adsorbant en raison de leur faible coût et de facilité raisonnable de régénération [54].

Grâce à sa structure poreuse intrinsèque dans la coquille calcifiée et le montant de l'abondance, il est donc possible de broyer les coquilles pour la préparation de poudres fines, ce qui pourrait ouvrir la voie à des matériaux disponibles, comme adsorbants poreux.

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour l'application de la coquille comme des produits à valeur ajoutée [55].

✓ Travaux Réalisés par **Mahtab Ahmad et al [2]**.

Mahtab A et al ont évalué l'efficacité des déchets de coquilles d'œufs comme adsorbants à faible coût pour l'élimination de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} des solutions aqueuses. Sur la base des résultats de cette étude, la coquille d'œuf peuvent être utilisés pour l'élimination des métaux lourds à partir de solutions aqueuses.

✓ Travaux Réalisés par **Jose Valente [56]**.

Le mécanisme et la capacité de sorption de Cd (II) en solution aqueuse par l'utilisation de la coquille d'œufs a été examinée.

La sorption de Cd (II) a eu lieu principalement sur la couche de calcaire de la coquille d'œuf, mais légèrement sur la membrane. Il a été démontré que la sorption de Cd (II) n'est pas réversible, et les mécanismes de sorption sont les précipitations et l'échange d'ions. La précipitation de $(Cd, Ca) CO_3$ sur la surface de la coquille d'œuf a été corroborée par SEM et analyse XRD.

✓ Travaux Réalisés par **Katarzyna Chojnacka [18]**.

Cette étude est menée sur l'adsorption des ions de Cr (III) à partir de solutions aqueuses par des coquilles d'œufs broyer comme adsorbant à faible coût.

Chojnacka a trouvé que la capacité d'adsorption est accrue avec l'augmentation de la concentration de Cr (III), la température et la concentration de l'adsorbant, et que les coquilles d'œufs broyées possèdent une capacité d'adsorption relativement élevée, lorsqu'on la compare à d'autres agents de sorption.

✓ Travaux Réalisés par **Nuttawan Pramanpol et Nuttakan Nitayapa [57]**.

Les résultats obtenus montrent clairement que la coquille d'œuf avec sa membrane attachée est un matériau potentiellement utile pour être utilisé pour l'élimination des colorants réactifs des eaux usées industrielles.

✓ Travaux Réalisés par **Dexiang Liao et al [58]**.

Cette étude indique que le carbonate d'hydroxyapatite (CHAP) synthétisé à partir de déchets de coquille d'œuf pourrait être utilisé comme adsorbant efficace pour éliminer les ions plomb des solutions aqueuses.

Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration initiale ont été étudiés dans des expériences discontinues. L'absorption maximale des ions de plomb a été obtenue à pH 6, L'équilibre d'adsorption a été établi de 60 min.

✓ Travaux Réalisés par **Chumlong Arunlertaree et al [59]**.

Cette recherche a été effectuée pour étudier la suppression du plomb issue de la fabrication des batteries à partir des eaux par les coquilles d'œufs. L'effet des paramètres de étudiés, à savoir, le pH initial, le temps de contact, le type de coquille d'œufs et la quantité de coquille d'œufs. Les caractéristiques et les compositions chimiques des coquilles d'œufs sont aussi étudiés et des échantillons expérimentaux ont été analysés à l'aide de la SAA.

La modélisation de l'équilibre de l'isotherme d'adsorption a montré que l'élimination du plomb par quatre types de coquilles d'œufs a pu être décrite par le modèle de Freundlich. De cette étude, les précipitations pourraient prendre part dans le processus d'adsorption, en particulier à des doses élevées de coquille d'œuf qui ont augmenté le pH final élevé de solution.

Enfin, le résultat de l'isotherme d'adsorption a démontré que l'efficacité d'élimination diminuant le plomb était la coquille d'œufs de canard naturel, coquille d'œufs de poule naturelle, coquille d'œuf bouillis de canard et coquille d'œufs bouillis de poule, respectivement.

II-8.Le Kaolin

Le nom du kaolin est dérivé du terme chinois "Kauling" signifiant haute crête, le nom d'une colline près de Jauchau Fu, en Chine, où ce produit était extrait il y a des siècles pour la fabrication des céramiques [60].

Le kaolin est une roche argileuse qui est retrouvée en de très nombreux endroits du globe terrestre. Ces multiples sites ont une histoire géologique spécifique qui explique l'existence de plusieurs types de kaolin dont la composition peut présenter parfois beaucoup de variations. Les domaines d'utilisation de ces argiles sont multiples, à savoir, entre autres la céramique, l'industrie du papier, l'industrie de la peinture et des plastiques mais également la pharmacie [61].

II-8-1. Classification

Les Kaolins sont généralement classés comme dépôts primaires ou secondaires. Les Kaolins primaires sont formés par les altérations des roches cristallines telles que le granit et se trouvent dans l'endroit où ils ont été formés. Les gisements de kaolin sédimentaire secondaires sont dans la nature et sont formés par l'érosion de dépôts primaires. Comme les matériaux érodés sont lavés en aval, la séparation a lieu par la gravité et la taille des particules [60].

II-8-2. Propriétés physico-chimiques

Le kaolin est une roche de composition argileuse constituée principalement de kaolinite, un minéral provenant de l'altération de roches feldspathiques. La kaolinite, de formule chimique $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, contient théoriquement 39,5% Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 et jusqu'à 14 % H_2O . Elle se présente en petits cristaux lamellaires de forme pseudo-hexagonale (Figure 5) [62].

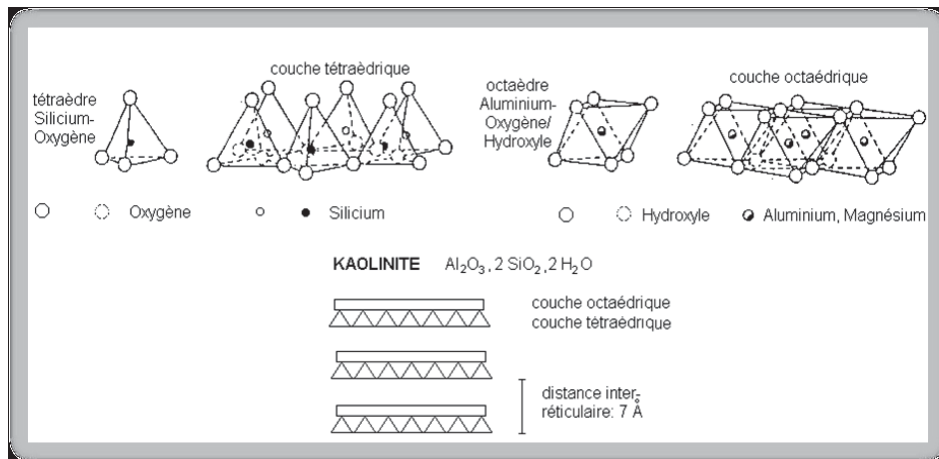
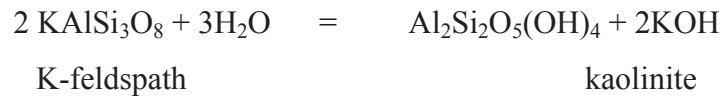


Figure 5 : Structure 11 de la Kaolinite, le constituant principal du Kaolin [62].

Structurellement, la kaolinite est constituée de feuilles d'alumine octaédriques et tétraédriques de silice, les feuilles empilées en alternance et ayant la formule théorique $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$, et de composition théorique 46.54% SiO_2 , 39.5% Al_2O_3 et 13.96% H_2O . Le Kaolin est un des matériaux industriels les plus polyvalents. Il est chimiquement inerte dans un intervalle de pH relativement large, est de couleur blanche et a un bon pouvoir couvrant lorsqu'il est utilisé comme un pigment ou d'extension. Le kaolin est souple et non abrasif, et a une faible conductivité thermique et électrique. L'industrie du papier consomme la plus grande quantité de kaolin où il est utilisé à la fois en tant que charge et en tant que matériau de revêtement sur la surface du papier pour améliorer la qualité de l'impression [60].

La kaolinite se forme par l'altération chimique des feldspaths. Dans le cas du feldspath potassique, la réaction est la suivante :



Le kaolin est caractérisé par :

- ✓ Une faible dureté (2 selon l'échelle de Mohs) ;
- ✓ Un haut degré de blancheur ;
- ✓ Un contenu élevé en alumine (Al_2O_3) qui en fait un excellent matériau réfractaire ;
- ✓ Une granularité très fine et une bonne opacité due à la forme lamellaire des cristaux de kaolinite (figure 6) [71].



Figure 6 : SEM montrant les plaques et les piles de kaolin (1 bars = 10 μm) [63].

II-8-3. Applications du kaolin

Le Kaolin est une matière première minérale extrêmement utile. Ses propriétés élevées de blancheur, la douceur, la petite taille de particules et une inertie chimique le rendent approprié pour un certain nombre d'applications industrielles [60].

Les propriétés particulières du Kaolin liées à sa blancheur et à sa finesse de broyage ont amené de nouveaux usages :

- ✓ Matière première dans la fabrication des céramiques fines et des produits réfractaires (briques, ciments, mortier) ;
- ✓ charge minérale ou additif dans la fabrication du papier ;
- ✓ charge inerte dans les peintures, les plastiques et le caoutchouc ;
- ✓ Source d'alumine et de silice dans la fabrication du ciment et de la fibre de verre ;
- ✓ Préparation de produits pharmaceutiques ;
- ✓ Additifs alimentaires et agents de blanchiment ;
- ✓ Fabrication de plâtre, de granules pour revêtements de toiture ;
- ✓ Fabrication de textiles [64].

Chapitre III

Matériels et méthodes

III. Présentation de la zone d'étude

III-1. Barrage de Beni Haroun

Le barrage de Beni Haroun est situé à l'aval de la confluence de Oued Rhumel et Oued Endja (nord-ouest de la région de Elgrarem wilaya de Mila) à une quarantaine de kilomètres au nord de Constantine et une distance équivalente par rapport à l'embouchure de Oued Kebir (Mer Méditerranée). Sa mise en eau a commencé en out 2003 et se poursuit lentement par étape jusqu' à ce jour (Figure 7) [65]

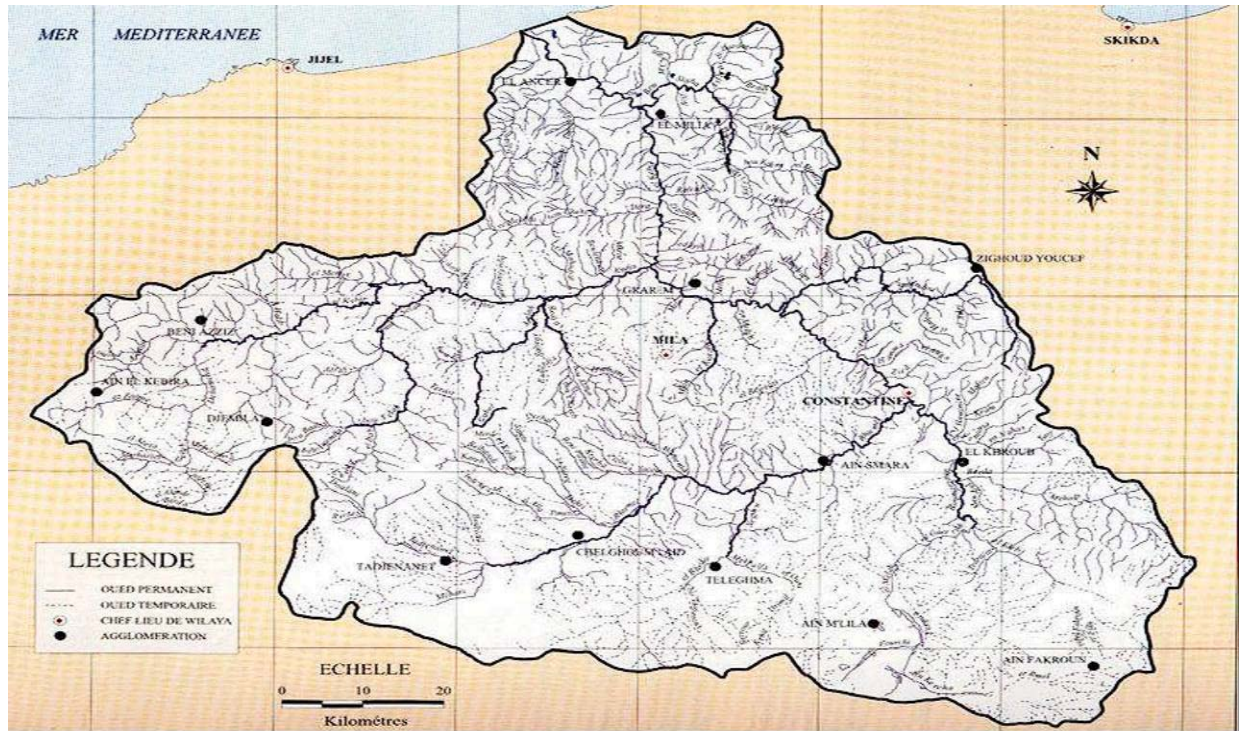


Figure 7 : localisation de barrage Beni Haroun. [65]

C'est un projet à caractère national qui doit assurer l'irrigation et la mise en valeur des terres des hautes plaines constantinoises ainsi que l'alimentation en eau potable des villes et agglomérations urbaines de la région. Il reçoit les eaux d'un bassin versant de 8815 km². Son volume mobilisable est de 795 millions de mètre cube dont 588 Mm³ comme volume régularisable et utilisable. La superficie inondée par le plan d'eau de ce grand équipement hydraulique est de l'ordre de 3640 ha. [66]

La comparaison des teneurs enregistrées dans les eaux de barrage et celle fixées par l'organisation mondiale de la santé montre que les teneurs des éléments, ortho phosphate, nitrite, cadmium, chrome, manganèse et le plomb dépasse les limites pour les eaux destinées à l'alimentation. [67]

III-2. Principaux usages des eaux du barrage

La quantité régularisable est destinée à satisfaire :

- ✓ L'irrigation d'une superficie agricole de 36.000 ha dans les hautes plaines constantinoises avec 333 Mm³/an.
- ✓ les besoins en eau potable des wilayas de Constantine, Jijel , Mila, Oum El Bouaghi, Khenchela et Batna à raison de 255 Mm³/an.
- ✓ Contrôler le débit de déversement des eaux afin de protéger l'agglomération d'El Milia. [66]

III -3. Les pollueurs de l'eau de barrage

Utiliser l'eau c'est admettre de la polluer. Les pollueurs d'eau sont eux-mêmes les utilisateurs. Alors que le concept de développement durable s'installe peu à peu dans le discours des responsables politiques et autres décideurs, la ressource en eau connaît dans la wilaya de Mila une dégradation continue et de plus en plus préoccupante.

a- Pollueurs industriels

Ce sont les usines des industries agroalimentaires, en particulier les huileries qui se propagent, rapidement, sur le territoire de la wilaya. Les stations de services et de lavage-graissage de véhicules qui déversent les huiles de vidanges, graisses et eaux polluées dans les cours d'eau qui se situent à proximité des villes et villages. L'eau est polluée, encore, par les unités de fabrication et de vente des matériaux de construction, phénomène généralisé dans la quasi-totalité des communes de la wilaya. Ajouter à tout ceci les ateliers de recyclage des matières plastiques.

b- Pollueurs agricoles

La pollution d'origine agricole vient, en majorité, de l'utilisation des engrais et des produits phytosanitaires.

c- Pollueurs domestiques

Une pollution qui provient de l'usage quotidien de l'eau par les ménages des agglomérations urbaines. Les eaux usées transforment les cours d'eau en égout à ciel ouvert. [66]

III -4. Climatologie de la zone d'étude

La bonne connaissance des conditions climatiques de la zone d'étude, et de ces caractéristiques joue un rôle majeur dans la compréhension de l'évolution des éléments chimiques, et dans le comportement hydrologique des cours d'eau. [68]

Notre zone d'étude est soumise à un climat de type méditerranéen, son régime climatique dépend de deux paramètres principaux : les précipitations et la température.

L'analyse de ces deux paramètres permet la mise en évidence de deux périodes : l'une sèche s'étale de mai à octobre et l'autre humide s'étale d'octobre à mai. [69]

III-5. Prélèvement de l'eau

Le prélèvement et la conservation des échantillons sont délicats à cause des faibles teneurs en éléments à l'état de traces et des risques d'adsorption et de désorption par le récipient. Le lavage de ce dernier requiert une grande importance. [5]

Tous les échantillons ont été transportés au laboratoire dans une enceinte (glacière) maintenue à une température égale à $4^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Après le transport au laboratoire les échantillons sont mis dans un réfrigérateur. Puis ils sont filtrés le plus rapidement possible sur membrane de $0,45\mu\text{m}$ et acidifiés par de l'acide nitrique. [5]

Un certain nombre de paramètres physicochimiques de l'eau ne peuvent être mesurés que sur terrain car les valeurs peuvent évoluer très rapidement dans les échantillons prélevés. Ce sont principalement la température de l'eau et son pH.

La température et le pH de l'eau sont pris en même temps que le prélèvement de l'échantillon avec un appareil électro métrique à électrode de verre, le pH-mètre, et à l'aide d'un thermomètre. L'immersion dans le milieu d'étude dure un temps suffisamment lent pour que les valeurs affichées soit stabilisée (on laisse l'équilibre s'établir).

Les analyses sont faites le plus tôt possible après le prélèvement pour permettre d'avoir des résultats représentatifs.

III-6. Préparation des adsorbants

Cette étude repose sur l'utilisation de la poudre de coquilles d'œufs et celle du kaolin comme adsorbants.

III-6-1. Préparation de la poudre de coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs ont été collectées au niveau de plusieurs maisons ainsi qu'auprès d'une pâtisserie à la ville de Jijel, préalablement lavés plusieurs fois par l'eau distillée, séchés à l'aire libre puis broyés avec un broyeur ou un mortier à pilon en agate.

Les coquilles d'œufs broyés sont tamisées à l'aide d'un tamis ($40\mu\text{m}$) pour obtenir des particules de diamètre inférieur à $40\mu\text{m}$.

Enfin la poudre de coquilles d'œufs obtenue est séchée à l'étuve à 100°C pendant 2 heures et conservée dans un dessiccateur.

III-6-2. Préparation de la poudre de Kaolin

Le Kaolin utilisé a été collecté auprès du gisement de Tamzert à El-Milia. Le Kaolin a été directement broyé avec un broyeur ou avec un mortier à pilon en agate, puis tamisé avec un tamis de 40 μm .

III-7. Etude de la nature acido-basique des adsorbants

L'eau distillée a été mise en contact avec les poudres de coquilles d'œufs et de Kaolin pendant 10 minutes (jusqu'à stabilisation des valeurs affichées), dont le pH et la température étaient mesurés à des intervalles réguliers, afin d'en connaître les natures acido-basiques éventuelles. Le même protocole est appliqué plus tard avec les solutions contenant les métaux lourds.

III-8. Préparation des solutions échantillons

Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité de rétention de nos poudres sur des solutions standard contenant le Pb, puis sur les eaux prélevées au barrage de Beni Haroun.

III-8-1. Préparation de la solution étalon destinée au traitement par les adsorbants

On a utilisé une solution mère commerciale de concentration 1000 mg/l du Plomb. La solution étudiée est préparée par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention de la concentration désirée (5mg /l).

La préparation de la solution étalon de plomb à partir de la solution mère commerciale de 1000 mg/l, a servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

III-8-2. Préparation des solutions étalons pour l'établissement des courbes d'étalonnage

Des solutions contenant des concentrations connues (solutions étalons) de l'élément à doser Pb sont aspirées dans la flamme. L'étalonnage nécessite au moins quatre solutions étalons couvrant la gamme d'étalonnage de chaque élément (tableau 8). Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir de solution mère (1000 ppm) de Type (Merck KGaA 64271 Damstadt, Germany) spécifiques au élément étudié. La solution standard du métal utilisé est le nitrate de plomb de formule $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Il est nécessaire de vérifier régulièrement les courbes d'étalonnage en effectuant de nouvelles mesures avec les solutions étalons et d'aspirer l'eau distillée dans la flamme entre chaque mesure. On mesure l'absorbance en fonction de la concentration et on trace les courbes $\text{Abs} = f(\text{C})$ qui doivent être linéaires. Les courbes sont représentées dans l'annexe à la fin de ce mémoire.

Tableau 8 : Conditions expérimentales d'analyse du plomb et gamme d'étalonnage.

	Longueur d'onde (nm)	Atomisation	Limite de détection (µg/L)	Gamme d'étalonnage (mg/L)
Pb	283.3	Flamme : air/acétylène	10.0	1 - 2.5 - 5 - 10 - 15.

III-8-3. Mesure du pH

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante, qui peut avoir une incidence cruciale sur l'étendue de l'adsorption, car elle influe sur le métal en solution, ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant. [75] Le pH de chaque suspension dans toutes les expériences est mesuré à des intervalles de temps réguliers avec un appareil électro métrique à électrode de verre, le pH-mètre.

III-8-4. Mesure de la température

La température de chaque suspension est mesurée à des intervalles de temps réguliers à l'aide d'un thermomètre.

Toutes les étapes de préparations des échantillons (solutions standard de plomb et adsorbants), mesures de pH et de température, et les expériences de mise en contact des adsorbants et des solutions de plomb, et prélèvement des filtrats destinés aux dosage de plomb, ont été effectuées au laboratoire de pharmacologie et de phytochimie, à l'université de Jijel, dont le directeur est le professeur Khelili Smail.

III-8-5. Mesure de la concentration du plomb

Le dosage est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme air-acétylène de type SHIMADZU AA-6200 (Atomic Absorption Flamme Emission Spectrophotomètre).

Tous les échantillons dosés par la SAA sont filtrés sous vide par des membranes de filtration de porosité 0.45 µm. Les expériences de dosage de plomb ont été effectuées gracieusement au laboratoire pédagogique de biologie, à la faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de l'univers, dont le doyen est le professeur Leghouchi Essaid, à l'université de Jijel.

III-9. La spectroscopie d'absorption atomique

III-9.1. Principe de la spectroscopie d'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. Les séduisantes possibilités de la méthode et en particulier sa rapidité, l'on fait adapter au dosage d'un certain nombre d'éléments rencontrés dans les eaux. Elle permet la détermination de la plupart des

éléments à partir de l'échantillon concentré soit par extraction liquide-liquide soit par coprécipitation puis redissolution de l'élément. [5]

La spectrométrie d'absorption, qu'elle soit atomique ou moléculaire est basée sur la loi de Beer-Lambert pouvant être schématisée comme suit (figures 8 et 9) :

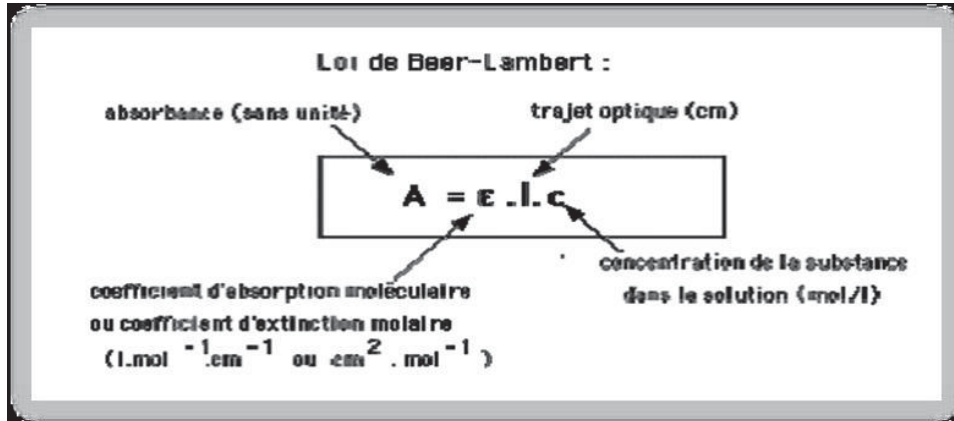


Figure 8 : Expression de la loi de Beer-Lambert. [71]

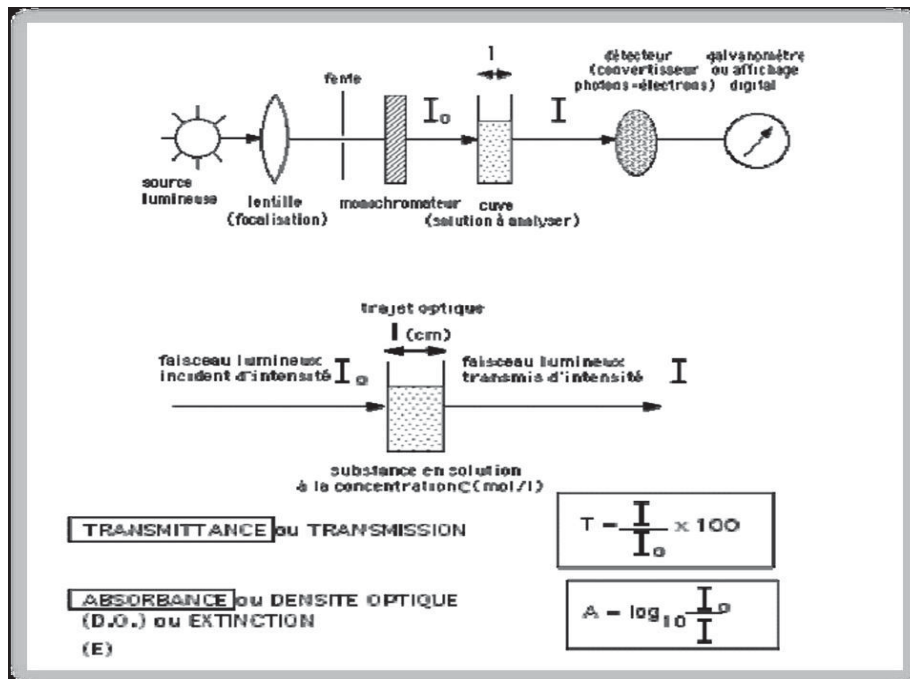


Figure 9 : Principe d'un spectrophotomètre. [71]

Le principe de SAA est basé sur la propriété d'absorption d'un rayonnement lumineux par un élément en fonction de sa concentration dans la solution à analyser. Les atomes d'un élément donné sont capables d'absorber l'énergie apportée par les photons dont la fréquence est caractéristique de l'élément à doser.

L'élément à doser dans l'échantillon est préalablement dissocié de ses combinaisons chimiques et porté à l'état non excité et non ionisé dit 'état fondamental'. Cette dissociation thermique est obtenue par la combustion de l'échantillon dans une flamme ou dans un four en graphite. Une fois dissocié,

l'élément est alors capable d'absorber des radiations de longueurs d'onde bien définies, qu'il est capable d'émettre (loi de Kirschhoff).

III-9.2. Description de l'appareillage

La SAA SHIMADZU A A6200 Atomic absorption Flamme Emission Spectrophotomètre, avec lequel nous avons effectué les dosages, comporte les dispositifs suivants (figure 10) :

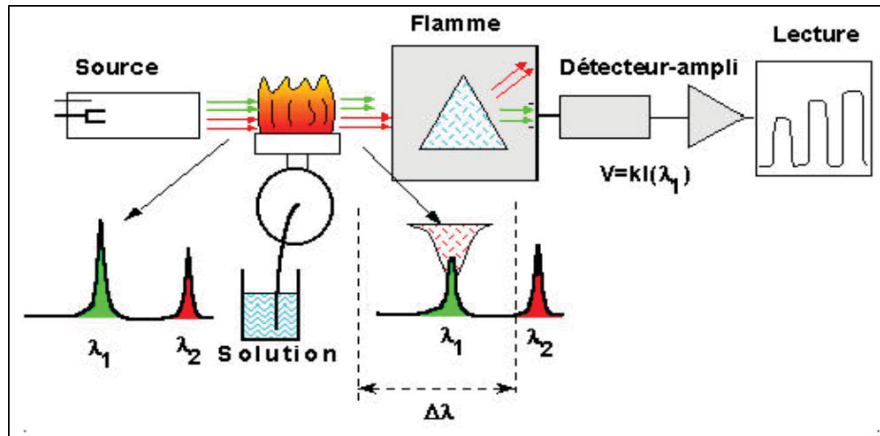


Figure 10 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique. [70]

a) La source de radiation

Elle est constituée d'une lampe à cathode creuse recouverte du métal à doser et remplie à l'intérieur d'un gaz inerte comme l'argon ou le néon.

b) Le système d'atomisation

Il a pour rôle de transformer les ions en solution à l'état d'atome libre. Dans la technique utilisant la flamme, le liquide est vaporisé en un jet de gouttelettes fines qui seront par la suite, atomisées puis passé à travers la flamme.

c) Le dispositif de la flamme air acétylène

Il est constitué d'un brûleur et d'un nébuliseur.

Les échantillons en solution sont aspirés par le nébuliseur et vaporisé sous forme d'aérosols. Les fines gouttelettes passent à travers la flamme oxydante située sur le chemin du rayon lumineux. Les atomes libres adsorbent spécifiquement une partie de la radiation émise par la lampe à cathode creuse, qui émet les radiations caractéristiques de l'élément à doser.

d) Un monochromateur (filtre)

Permet d'isoler la raie de résonance de l'élément à doser. C'est un ensemble optique qui comporte un système de projection optique d'entrée destiné à concentrer le flux énergétique ainsi qu'un sélecteur de radiation permettant d'isoler une radiation ou un ensemble de radiation dans le spectre émis.

e) Un dispositif de réception photo électrique et de mesure

C'est en général un photomultiplicateur d'électron.

f) Un détecteur

Permet la détection de l'intensité lumineuse en la transformant en pulsation qui constitue la réponse du détecteur, qui est proportionnelle à la concentration mesurée. [67]

III.9.3. Protocole suivi et dosage de Plomb

- ✓ Préparation de 3 différentes suspensions adsorbant-solution de différents rapports solide /liquide (masse/volume) de 10g/800 ml ; 20g/800 ml ; 30g/800 ml.
- ✓ Mise sous agitation à température ambiante et à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150,200 tr/min).
- ✓ Prélèvement d'un volume de 5 ml de chaque suspension à des intervalles de temps réguliers (chaque 2 minutes), en mesurant le pH et la température entre $t = 0$ et $t = 10\text{min}$ pour la poudre de coquille d'œufs et $t=20\text{min}$ pour le kaolin.
- ✓ Filtration du volume prélevé (5 ml) avec une seringue adaptée à un filtre millipore 0,45 μm .
- ✓ Analyse du filtrat par absorption atomique pour le dosage du plomb, afin de déterminer la capacité de rétention du plomb par les adsorbants.
- ✓ Analyse de la structure de surface de la poudre de coquilles d'œufs (malheureusement, on n'a pas pu avoir les résultats relatifs au kaolin) récupérés après testes d'adsorption par spectrométrie photoélectronique (XPS) et par microscopie électronique à balayage.
- ✓ Analyse de la structure des adsorbants, poudre de coquilles d'œufs et kaolin, récupérés après testes d'adsorption, par la spectroscopie des rayons X à poudre.

III.10. La spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) ou encore *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA)) permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 à 10 nm (Tery L. Barr, *Modern ESCA : the principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy*, CRC press, Francis and Taylor group, édition 2000). Tous les éléments sont détectables, excepté l'hydrogène et l'hélium. Les informations obtenues sont : la composition chimique élémentaire (avec un seuil de détection de l'ordre de 0.3 % atomique) et la nature des formes chimiques des éléments présents sur la profondeur analysée. Cette analyse, non destructive, se déroule sous vide très poussé. L'échantillon peut être solide compact ou sous forme de poudre très fine. Cette dernière forme concerne nos échantillons d'adsorbants (coquille d'œuf et kaolin. Les expériences ont été effectuées

gracieusement au laboratoire LISE à l'université notre dame de Namur, en Belgique, dont le directeur est le professeur Jean-Jacques Pireaux.

III.11. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour l'imagerie, nous avons utilisé un appareil de microscopie électronique à balayage de la marque JEOL/EO version 1.07 à une accélération des électrons par 5 V et une magnitude de 10000 fois.

Les échantillons poudreux sont étalés sur de petites plaques métalliques ($\sim 1 \text{ cm}^2$) à l'aide d'une bande adhésive double face en carbone. Pour les échantillons de caractère isolant, une métallisation de 10 Å en or a été effectuée. Cette technique permet d'avoir des images très nettes des matériaux, montrant le caractère poreux ou non poreux, la forme et la taille des grains des particules, et permet aussi d'avoir des données quantitatives comme le pourcentage des éléments à la surface ou analyse élémentaire (et bien sûr leur identité chimique). Les expériences ont été effectuées gracieusement au laboratoire LISE à l'université notre dame de Namur, en Belgique, dont le directeur est le professeur Jean-Jacques Pireaux.

III.12. La diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons-X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque XPERT-PRO muni d'une anode en Cu d'où $k_{\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$. Les paramètres du générateur ont 40 mA et 40 kV. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un intervalle de 2θ entre 10 et 85°. Les expériences ont été effectuées gracieusement au laboratoire LISE à l'université notre dame de Namur, en Belgique, dont le directeur est le professeur Jean-Jacques Pireaux.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion

IV-1. Etude de la nature acido-basique de la poudre de coquilles d'œuf et du kaolin

La figure 11 montre que la température de l'eau distillée monte de 0,4°C pour 30g/800ml, de 0,2°C pour 20g/800ml et de 0,2°C pour 10g/800ml, indiquant que ce contact est légèrement exothermique. La figure 11 montre également que le pH devient nettement basique après deux minutes de contact avec la poudre de coquille d'œuf puis monte régulièrement atteignant 10 après 2 minutes, et se stabilise à cette valeur. Ceci est dû au fait que la coquille d'œuf est formée majoritairement de carbonate de calcium, est de nature basique, qui libère les ions carbonate dans la solution jusqu'à saturation de celle-ci.

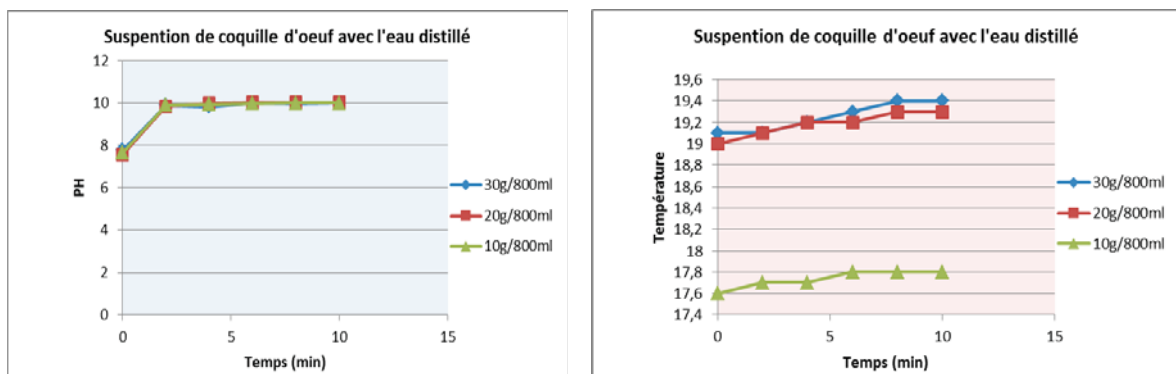


Figure 11 : Variations du pH et de la température de la suspension de la poudre de coquilles d'œufs, dans l'eau distillée, en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes).

La figure 12 montre que la température de l'eau distillée est montée de 0,2°C pour les 3 rapports après application de la poudre de kaolin. Par contre, aux résultats obtenus par la poudre de coquilles d'œufs, le pH des solutions diminue légèrement passant de 7,21, à 6,35 pour 10g/800 ml et de 7,43 à 6,2 pour 20g/800 ml et de 7,5 à 6,22 après 10 minutes de contact (figure 12), indiquant un caractère plutôt acide.

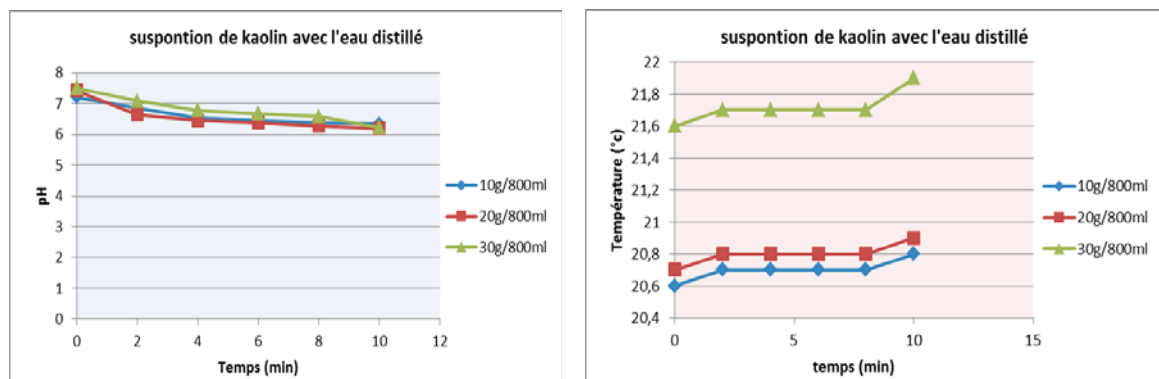
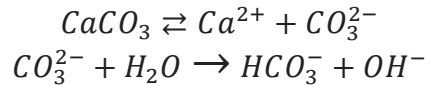


Figure 12 : Variations du pH et de la température de la suspension de kaolin dans l'eau distillée, en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes).

IV-2. Résultats de l'application de la poudre de coquille d'œufs aux solutions standards de plomb

IV-2-1. Variation du pH

Le pH, initialement acide (pH_{moy} des expériences compris entre 5,49 et 6,49), monte brusquement au contact de la poudre de coquille d'œufs, pour devenir basique (pH_{moy} entre 8,73 et 10,03) après 2 minutes de contact, (figures 13, 14, 15). Ceci est tout à fait prévisible et c'est lié au fait que la coquille est majoritairement constituée de carbonates, notamment de carbonate de calcium $CaCO_3$, lesquelles libèrent les ions OH^- , et imposent un pH basique au milieu selon la réaction suivante [59] :



Le pH tourne autour de 10 après 2 minutes de contact (pH_{moy} varie entre 9,66 et 10,68).

Il faut noter qu'au contact de la poudre de coquilles d'œufs, de nature basique, une partie des carbonates de calcium formant la coquille se dissout en neutralisant les ions H_3O^+ existants initialement en solution.

La dissolution de carbonate de calcium continue jusqu'au rétablissement de l'équilibre entre le carbonate de calcium solide et celui dissout dans l'eau, pour que les produits des concentrations des ions Ca^{2+} et carbonate respectent le produit de solubilité du carbonate de calcium solide. En effet, la solution demeure saturée puisque il y a toujours de la poudre insoluble en suspension.

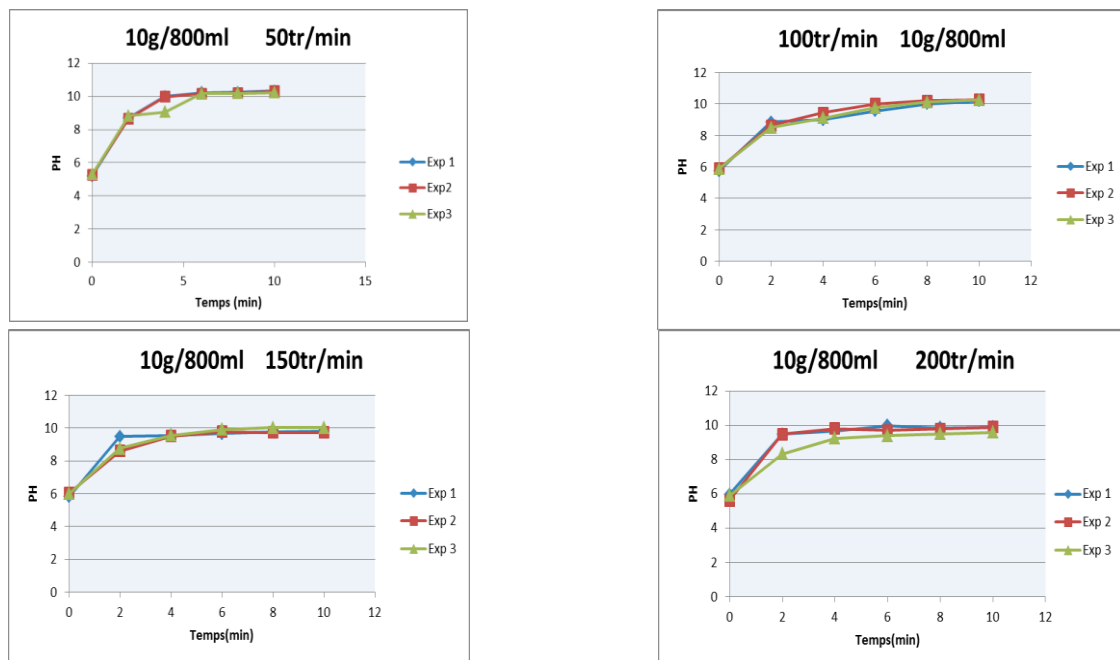


Figure 13 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150, 200 tr/min).

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé. En effet, elle contribue à homogénéiser la suspension et faciliter la distribution de l'adsorbant dans l'adsorbant. D'après les résultats, les vitesses utilisées (50, 100, 150 et 200 tr/min) n'ont pas d'effet significatif sur la variation du pH dans toutes les expériences réalisées. Mais ce qu'on peut constater, que dès la deuxième minutes, plus le pH initial (t = 0 min) est important (proche de la neutralité), plus pH est basique. Mais en finalité, on atteint à peu près la même valeur de pH après

dix minutes d'agitations. Ceci est dû au fait que la poudre de coquille d'œufs libère assez rapidement ses ions carbonate basique en solution, le palier étant atteint entre 4 et 5 minutes d'agitation, après quoi la solution devient saturée en ions carbonate et on atteint un état d'équilibre auquel le pH ne varie plus.

La variation de la masse initiale de l'adsorbant (poudre de coquilles d'œufs) a changé légèrement la vitesse d'augmentation du pH. À 30g/800ml, le pH_{moy} a augmenté brusquement pour atteindre 9,92, 10,03, 9,46, 9,72 pour les vitesses 50, 100, 150, 200tr/min respectivement après 2 minutes de contact, alors que l'augmentation n'a pas dépassé 9,10 pour 10g/800ml, et varie entre 8,66 et 9,10.

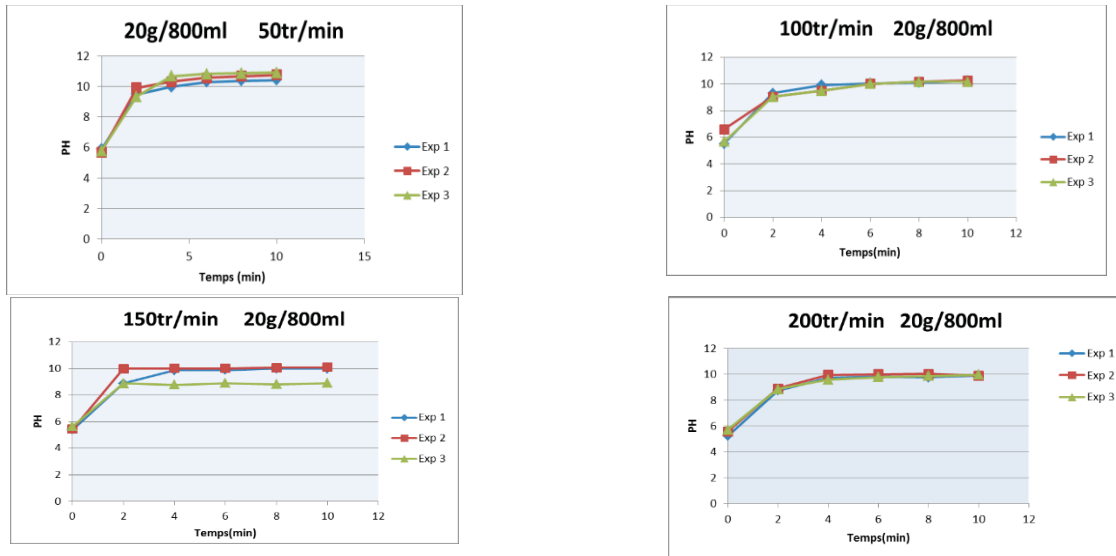


Figure 14 : Variation du pH en fonction du temps ($t = 0$ à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (20g/800ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

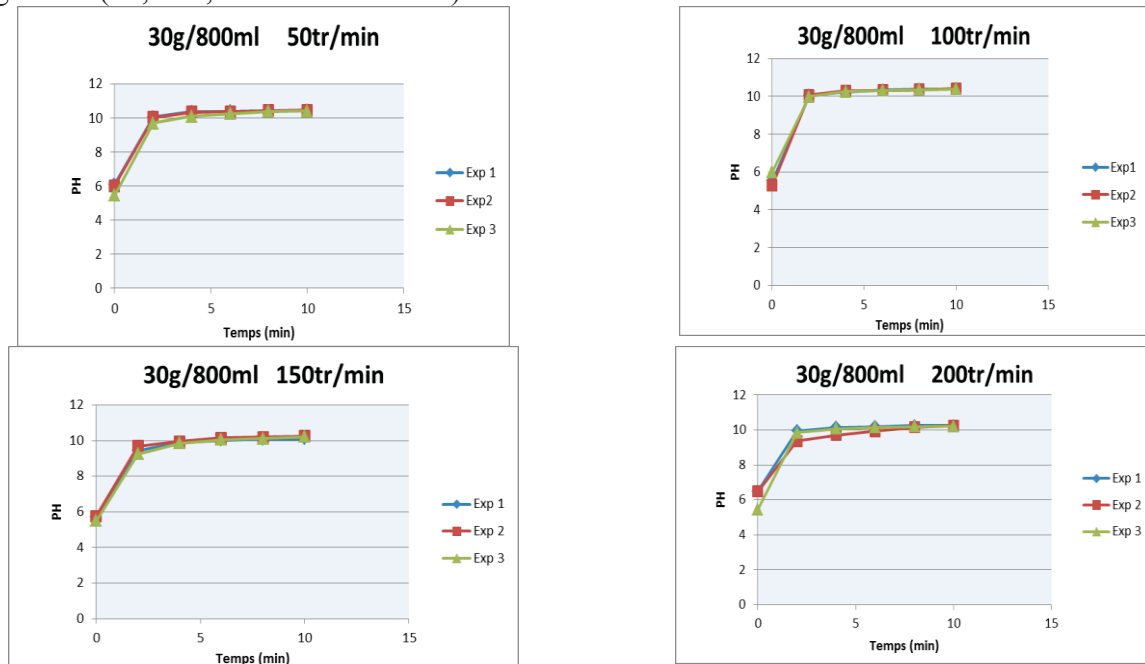


Figure 15 : Variation du pH en fonction du temps ($t = 0$ à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

IV-2-2. Variation de la température

D'après les figures (16, 17, 18), la température de la solution augmente légèrement (ΔT compris entre 0,1 et 0,6 pour la majorité des expériences) indiquant un contact légèrement exothermique entre la solution contenant le plomb seul et la poudre de coquille d'œufs. Cet effet exothermique se retrouve généralement dans les réactions de neutralisation des acides par les bases, la neutralisation des ions H_3O^+ par les ions OH^- libérés grâce aux ions carbonate, venant du carbonate de calcium, constituant majoritaire de la coquille d'œufs, ce qui est le cas ici (coquille d'œufs basique et solution relativement acide). Dans ce cas, l'effet thermique est moins important car le carbonate est une base faible et est peu soluble dans l'eau. Par contre, on assiste à un effet inverse dans quelques expériences (tableau 11). La température a diminué après 10 minutes de contact entre la coquille d'œufs et la solution de plomb, ce qui est surprenant pour une neutralisation acido-basique. L'explication se trouve-t-elle dans le fait que la température initiale dans ces expériences ($35,5^\circ C$, $24^\circ C$, $21,6^\circ C$, $23^\circ C$) est pratiquement plus élevés et le refroidissement de la solution était plus influant que le contact exothermique.

Cette légère augmentation de la température était plus importante et plus stable à des masses initiales de l'adsorbant et des vitesses d'agitation élevées (30g/800ml, 200tr/min).

En général, à une température ambiante inférieure à $40^\circ C$, le phénomène d'adsorption est plutôt favorisé. Ainsi, le fait que le contact entre la poudre de coquille d'œufs soit légèrement exothermique, et que la température reste inférieure à $40^\circ C$, est plutôt favorable pour l'élimination du plomb dont les résultats seront présentés ci-après.

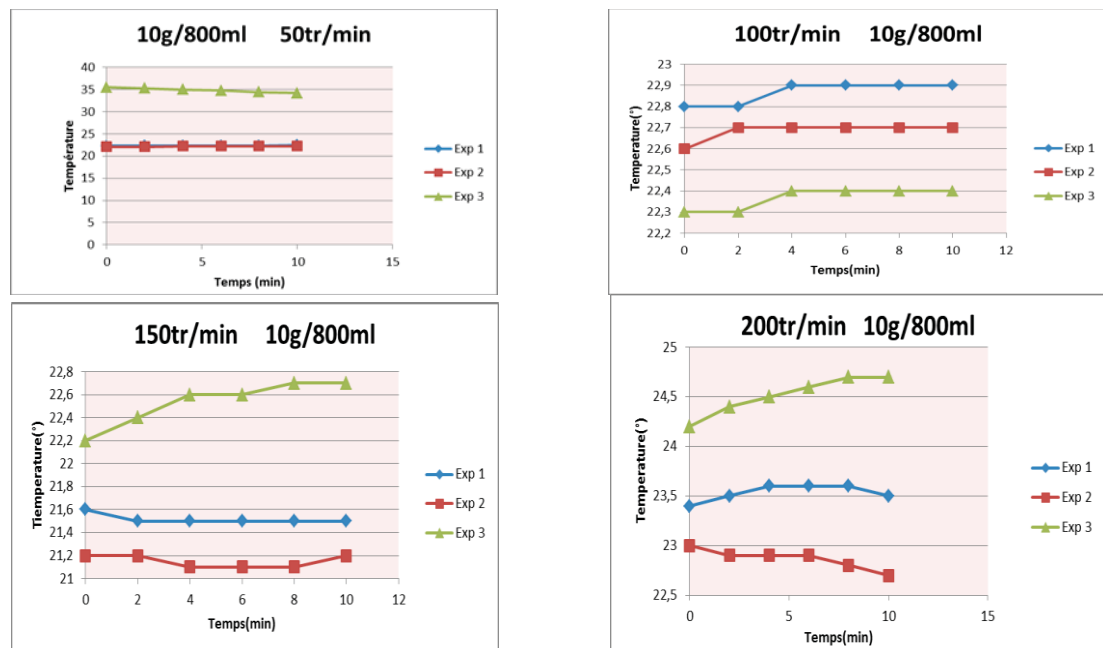


Figure 16 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

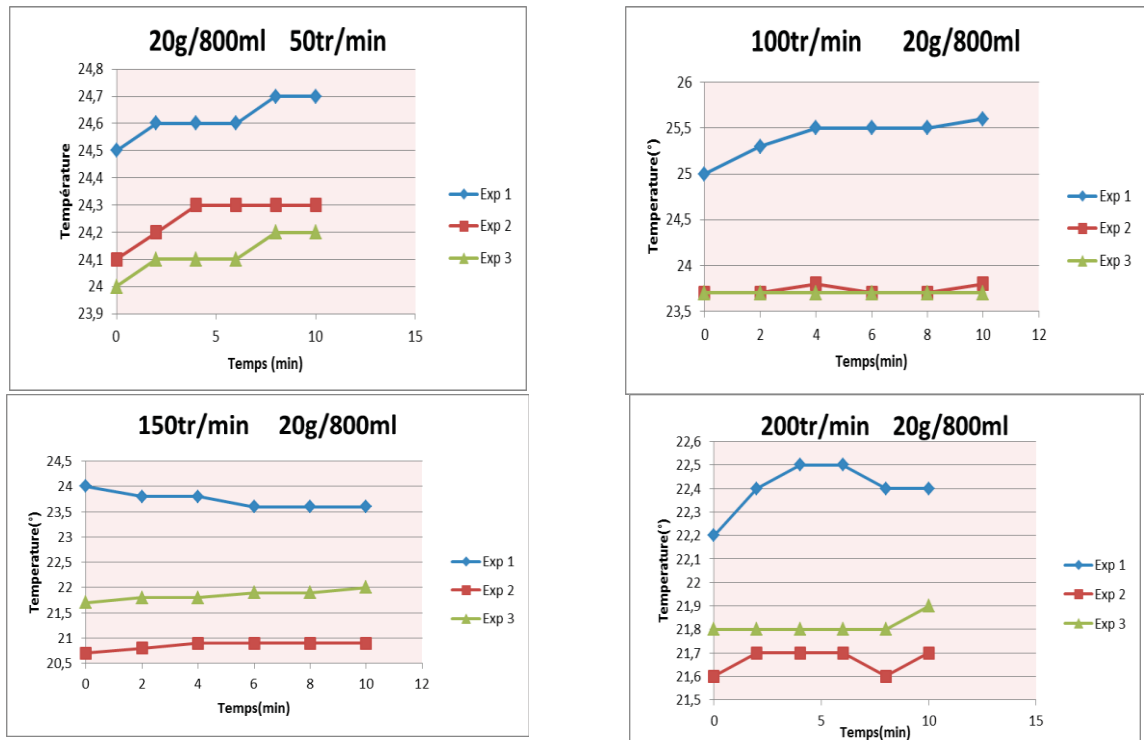


Figure 17 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (20g/800ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

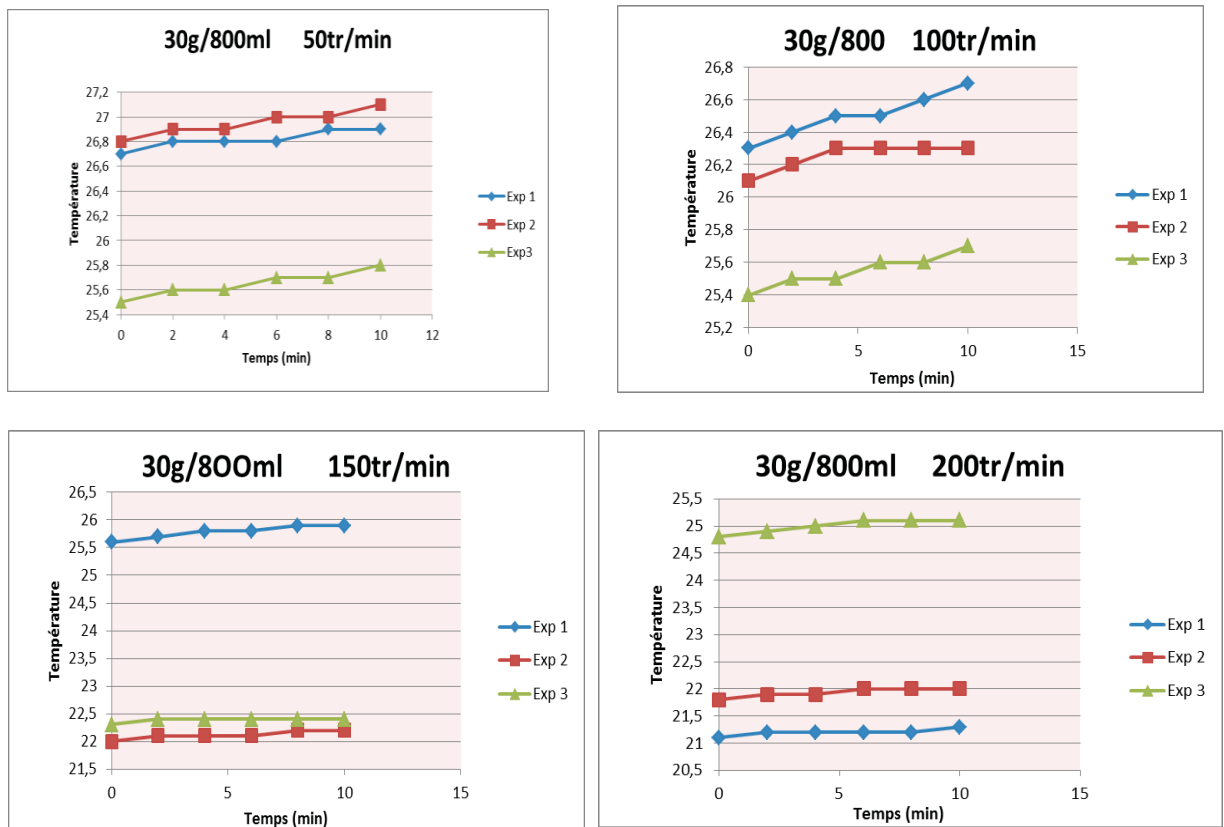


Figure 18 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

D'après le tableau 9, la moyenne d'augmentation de la température de la solution au contact de la poudre de coquille d'œufs fluctue légèrement en fonction la quantité de poudre utilisée. Le même constat est fait en fonction de la vitesse d'agitation de la suspension. Mais de façon générale, l'effet thermique résultant du contact entre la solution aqueuse de plomb et la poudre de coquille d'œufs est faible.

Tableau 9 : Variation de la température en fonction de la concentration initiale de la poudre de coquilles d'œufs et la vitesse d'agitation.

Expérience n°	ΔT (°c)						Vitesse d'agitation
	10g/800ml		20g/800ml		30g/800ml		
Exp 1	0,2	Moy*	0,2	Moy	0,2	Moy	50tr/min
Exp 2	0,1	0	0,2	0,2	0,3	0,27	
Exp 3	-0,3		0,2		0,3		
Exp 1	0,1	0,1	0,6	0,3	0,4	0,3	100tr/min
Exp 2	0,1		0,3		0,2		
Exp 3	0,1		0		0,3		
Exp 1	-0,1	0,13	-0,4	0,03	0,3	0,2	150tr/min
Exp 2	0		0,2		0,2		
Exp 3	0,5		0,3		0,1		
Exp 1	0,2	0,13	0,2	0,13	0,2	0,23	200tr/min
Exp 2	-0,3		0,1		0,2		
Exp 3	0,5		0,1		0,3		

* Moy : moyenne de trois expériences.

IV-2-3. Variation de la concentration de plomb

D'après la figure 19, avec masse initiale de 10g de poudre de coquilles d'œufs, le taux de rétention du Pb s'élève, après 2 minutes de contact, à (30,82 ; 85,43 ; 84,11 et 24,27%) pour les vitesses d'agitation (50, 100, 150, et 200) respectivement, et s'accroît lentement pour atteindre 68,41 ; 93,16 ; 83,11 et 60,40% % après 10 minutes. La vitesse d'agitation optimale d'élimination est de 100tr/min (93,16%).

Les figures 20 et 21 montrent, qu'après 02 minutes, plus de 96% de plomb ont été retenus par la poudre de coquilles d'œufs pour les masses de 20 et 30g, dans toutes les expériences. Après 10 minutes de contact dynamique, la suspension de coquilles d'œufs étant agitée de façon continue, le pourcentage du plomb retenu par la poudre est resté relativement constant. Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible du aux valeurs élevées des quantités appliquées en adsorbant. En effet, si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention [42]. Cette grande efficacité présentée ici par la poudre de coquilles d'œufs dans l'élimination du plomb est signalée pour toutes les vitesses d'agitation.

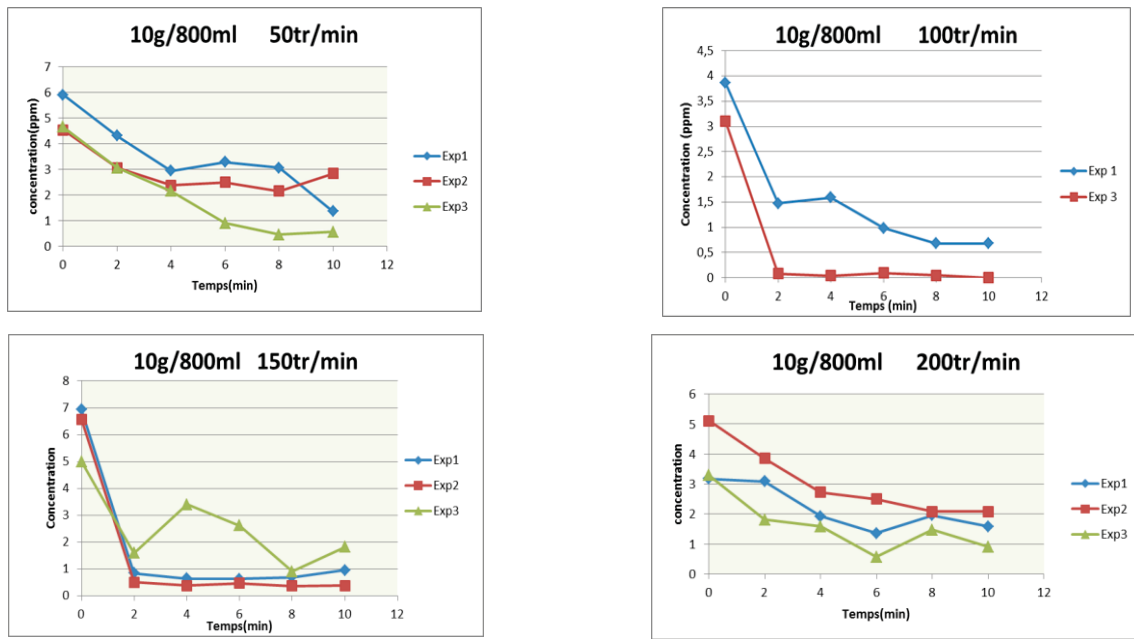


Figure 19 : Variation de la concentration en fonction du temps ($t = 0$ à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d’œufs (10g/800ml) à différentes vitesses d’agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

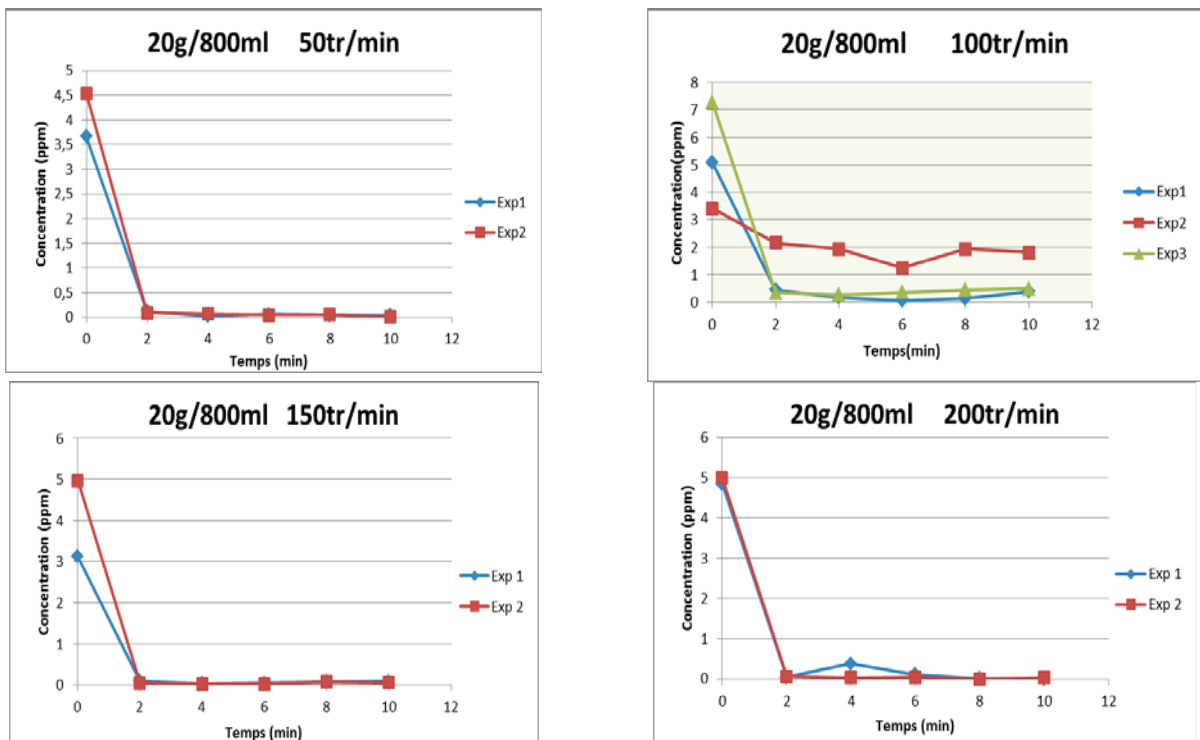
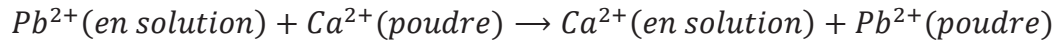


Figure 20 : Variation de la concentration en fonction du temps ($t = 0$ à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d’œufs (20g/800ml) à différentes vitesses d’agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

Selon Dexiang li et al [58], deux réaction possible capable d'éliminé les ions de plomb des solutions aqueuses :

Le premier mécanisme est l'adsorption de Pb^{2+} sur la surface par échange d'ions entre le Pb^{2+} adsorbé et Ca^{+2} de la poudre de coquilles d'œufs, l'interaction d'échange ionique peut se présenter comme se ci :



où l'ion Pb^{2+} dissout dans la solution remplace l'ion Ca^{+2} de la poudre de coquille d'œufs.

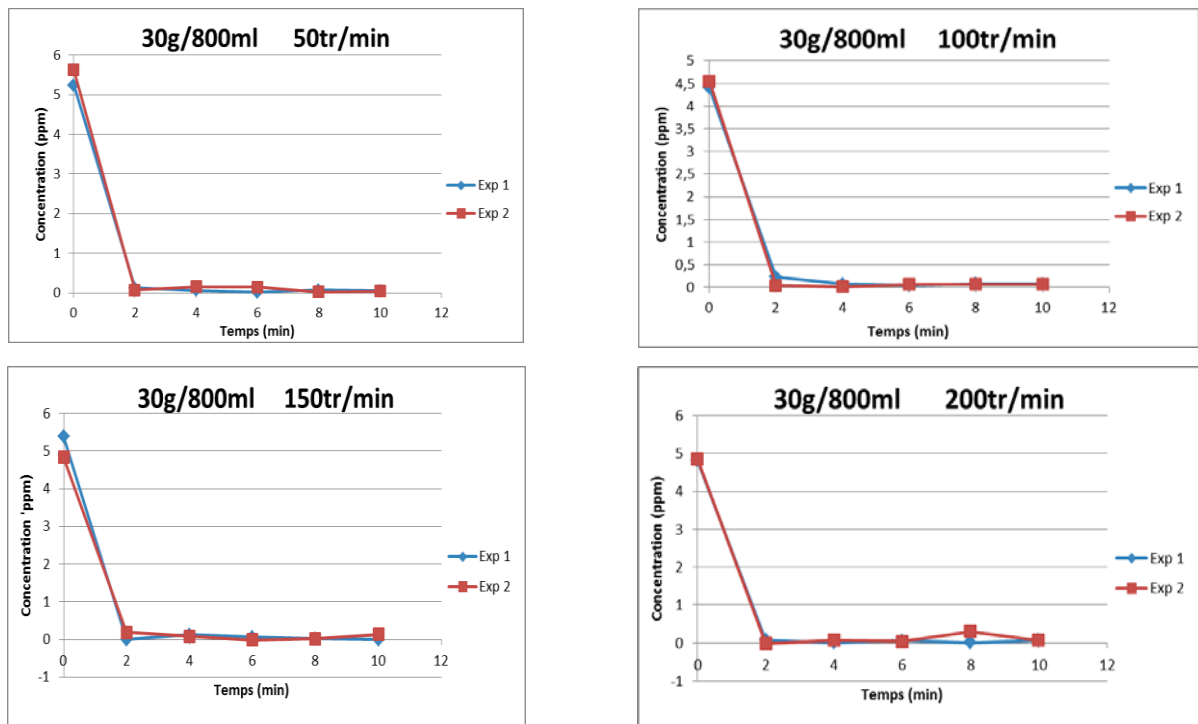


Figure 21 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 10 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par la poudre de coquilles d'œufs (30g/800 ml) à différentes vitesse d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

Le deuxième mécanisme est la précipitation sur la surface de la poudre de coquilles d'œufs des ions Pb^{2+} sous forme d'hydroxydes insolubles. Une réaction reliée à la variation du pH. En effet, jusqu'à pH égal à 6, l'ion Pb^{2+} est majoritaire en solution. La précipitation de $Pb(OH)_2$ commence au-delà de pH = 6. Mais au-delà de pH = 12, l'espèce $Pb(OH)_4^{-2}$, soluble dans l'eau, devient majoritaire avec redissolution de $Pb(OH)_2$ (Figure 22) [72].

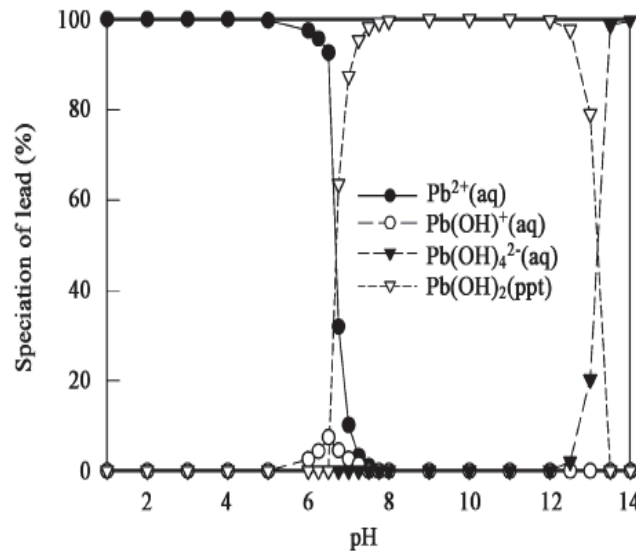


Figure 22 : Simulation de la spéciation du plomb en solution aqueuse en fonction du pH prédite par le logiciel MINAQL [72].

La solubilité de $Pb(OH)_2$ est minimale à pH 10. Or, le pH de nos solutions, après dix minutes de contact, tourne exactement autour de cette valeur (figures 19, 20, 21), expliquant ainsi la grande efficacité de l'élimination et la stabilisation du plomb présentée ici par la poudre de coquilles d'œufs [73].

D'après la figure 23, qui représente la capacité d'élimination du plomb (%) pour différentes quantités de poudre de coquille d'œufs, à trois vitesses d'agitation, que la quantité de poudre optimale est de 20g/800ml alors que la vitesse d'agitation n'a pas d'effet significatif sur cette capacité, puisqu'elle est la même aux quatre vitesses utilisées.

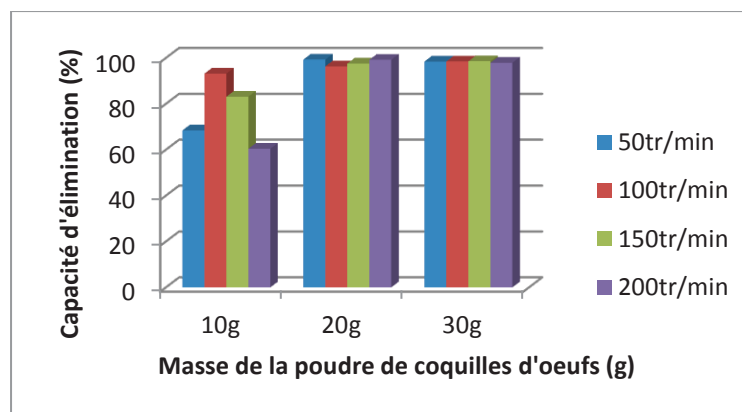


Figure 23 : capacité d'élimination du plomb selon la masse initiale de l'adsorbant et la vitesse d'agitation.

IV-3. Résultats de l'application du kaolin aux solutions standards

IV-3-1. Variation du pH

Initialement acide ($t = 0$ min), le pH des solutions standard de plomb ne change pas de façon significative après 20 minutes de contact avec le kaolin (figures 24, 25, 26). En effet, si on

considère les moyennes de pH des trois expériences, à 10, 20 et 30 g/800 mL, aux différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150, 200 tr/min), on en constate des variations de 0,07, 0,08, 0,13 et 0,00 respectivement. Ceci indique que le kaolin possède un caractère légèrement acide, à l'opposé de la poudre de coquille d'œufs qui est nettement basique. Sachant que le kaolin est insoluble dans l'eau, en plus de son caractère acide, on pourrait prédire que le mécanisme d'élimination du plomb sera différent de celui observé avec la poudre de coquille d'œufs.

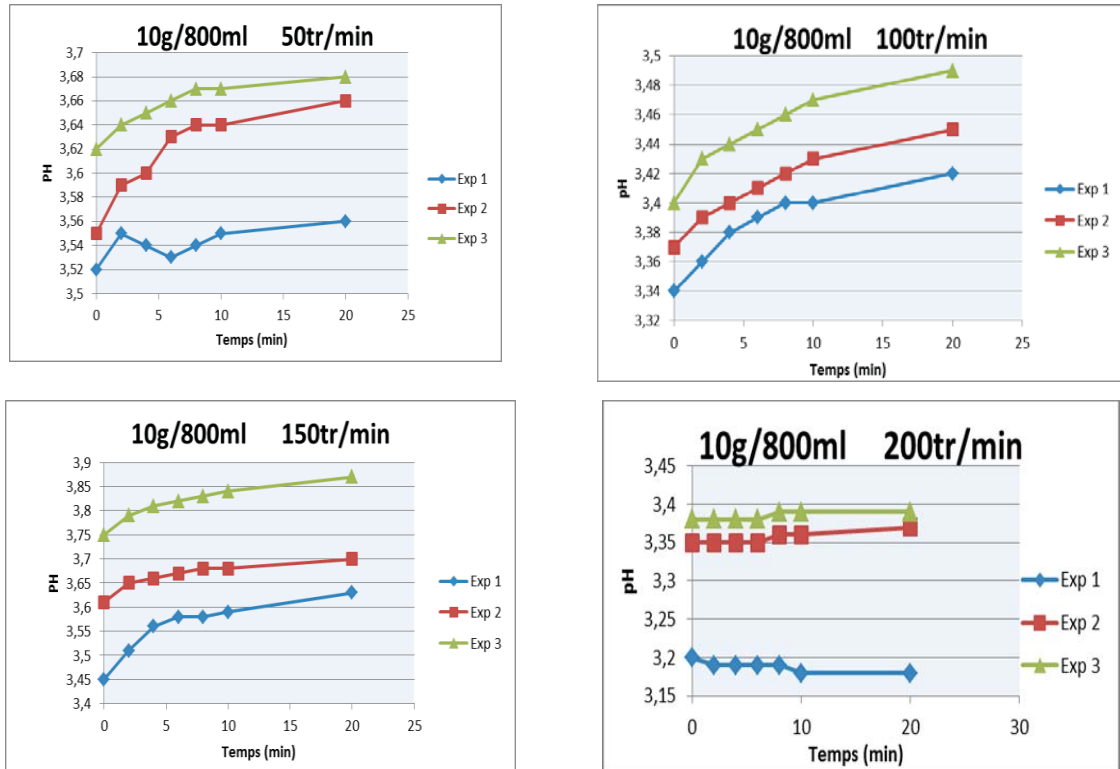


Figure 24 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (10g/800ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

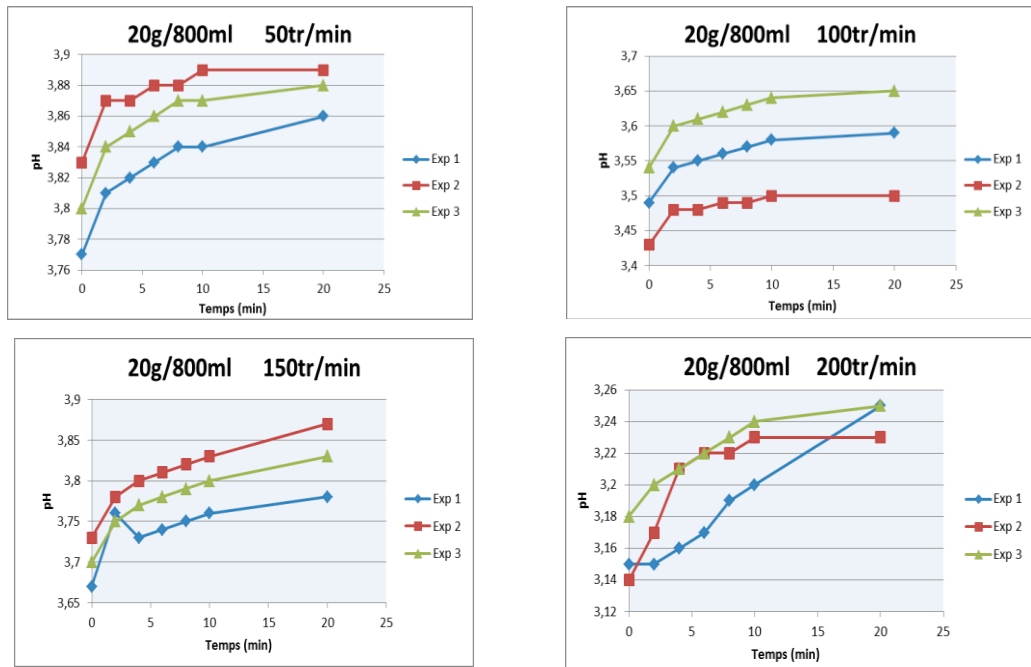


Figure 25 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (20g/800 ml) à différentes vitesses d’agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

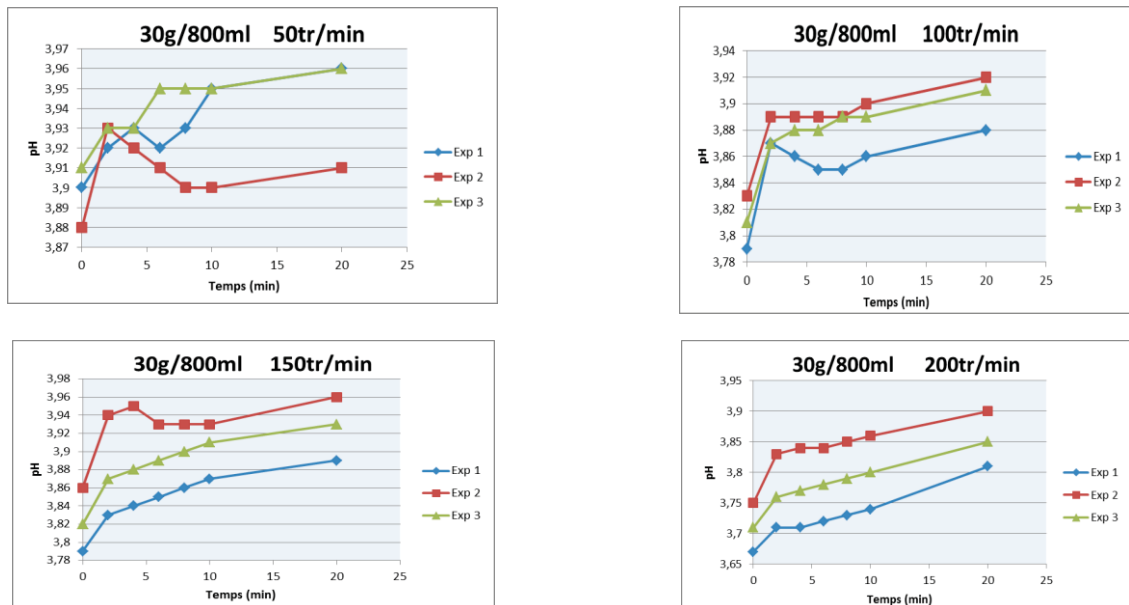


Figure 26 : Variation du pH en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d’agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

IV-3-2. Variation de la température

Des résultats similaires à celles de l’application de la poudre de coquilles d’œufs ont été observés dans le cas du kaolin. Les figures (27, 28, 29) montrent que la température de la solution augmente légèrement (ΔT compris entre 0,1 et 0,6 pour la majorité des expériences) indiquant un contact

légèrement exothermique entre la solution contenant le plomb seul et le kaolin suite à une libération des ions H^+ .

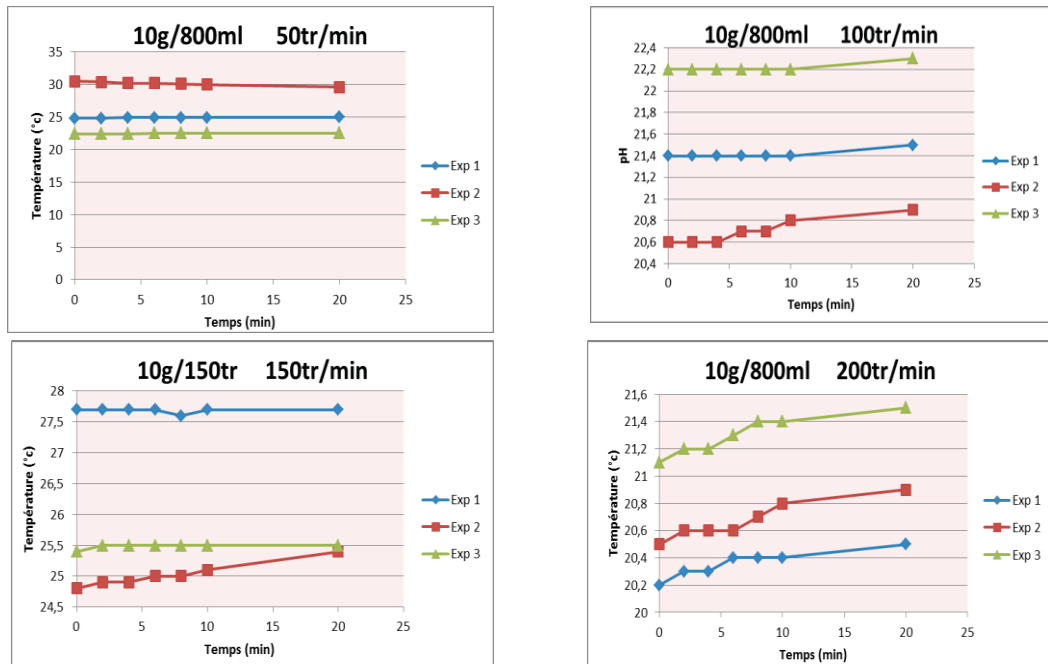


Figure 27 : Variation de la température en fonction du temps ($t = 0$ à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

Par contre, on assiste à un effet inverse dans quelques expériences (Tableau 10), la température a diminué légèrement après 20 minutes de contact entre le kaolin et la solution de plomb. L'explication se trouve-t-elle dans le fait que la température initiale dans ces expériences (30,5°C, 26,5°C, 27,9°C, 29,1°C) et pratiquement plus élevée et le refroidissement de la solution était plus important que le contact exothermique.

Cette légère augmentation de la température était plus importante est plus stable à des concentrations initial de l'adsorbant et des vitesses d'agitation élevées (30g/800ml, 200tr/min).

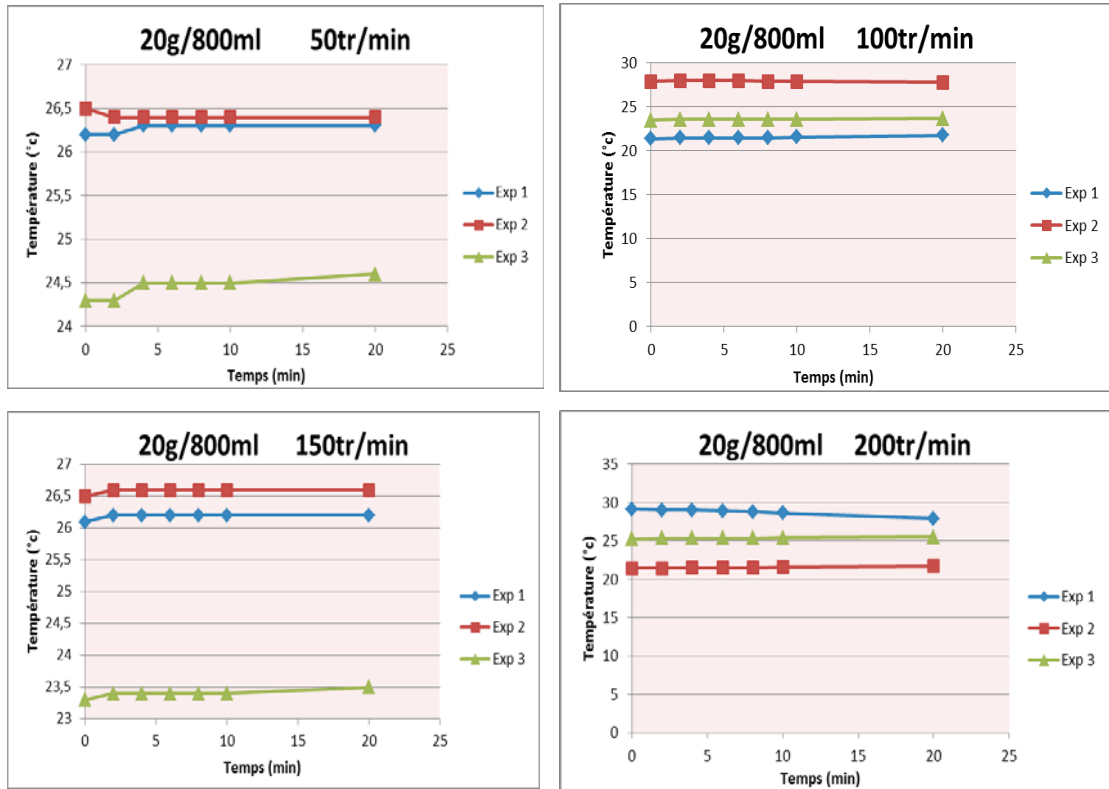


Figure 28 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (20g/800ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

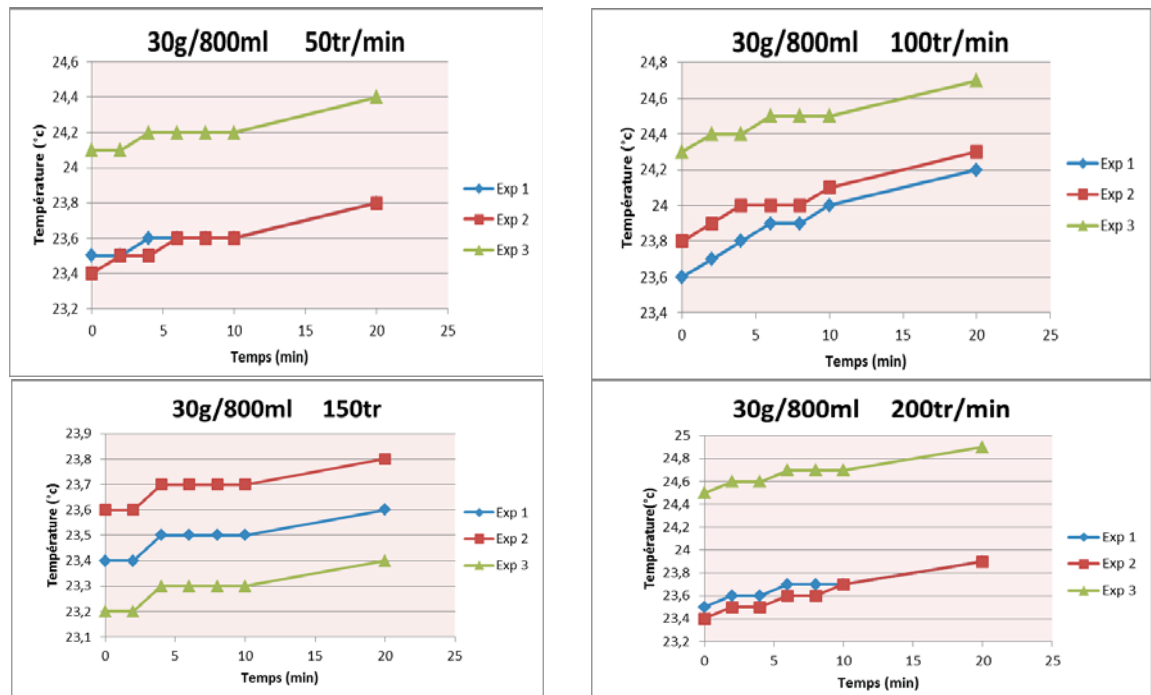


Figure 29 : Variation de la température en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb avec le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

D'après le tableau 10, la moyenne d'augmentation de la température de la solution au contact de la poudre de coquille d'œufs fluctue légèrement en fonction la quantité de poudre utilisée. Le même constat est fait en fonction de la vitesse d'agitation de la suspension. Mais de façon générale, l'effet thermique résultant du contact entre la solution aqueuse de plomb et la poudre de coquille d'œufs est faible.

Tableau 10 : Variation de la température ΔT ($^{\circ}\text{C}$) en fonction de la quantité du kaolin et de la vitesse d'agitation.

Expérience n°	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)						Vitesse d'agitation
	10g/800ml		20g/800ml		30g/800ml		
Exp 1	0,2	Moy*	0,1	Moy	0,2	Moy	50tr/min
Exp 2	-0,9	-0,2	-0,1	0,1	0,4	0,3	
Exp 3	0,1		0,3		0,3		
Exp 1	0,1	0,17	0,4	0,17	0,6	0,5	100tr/min
Exp 2	0,3		-0,1		0,5		
Exp 3	0,1		0,2		0,4		
Exp 1	0	0,23	0,1	0,13	0,2	0,2	150tr/min
Exp 2	0,6		0,1		0,2		
Exp 3	0,1		0,2		0,2		
Exp 1	0,3	0,37	-1,2	-0,23	0,4	0,43	200tr/min
Exp 2	0,4		0,3		0,5		
Exp 3	0,4		0,2		0,4		

* Moy : moyenne de trois expériences.

IV-3-3- Variation de la concentration de plomb

D'après les figures (30, 31, 32), le taux de rétention du plomb s'élève après 02 minutes de contact entre la poudre de Kaolin et la solution de plomb, et dépasse 80% pour toute les expériences. A la 10^{ème} minute la capacité d'élimination tourne au tour de 90% pour les masses de 20g et 30 g. On ne constate qu'une efficacité très importante d'élimination du plomb par le Kaolin (rétention quasi-totale). En effet, si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi.

Cette capacité peut être reliée à un échange cationique entre le Kaolin et le plomb existant en solution, le pH est resté acide, suite à une libération des ions H^+ , qui vont être remplacés par les cations Pb^{2+} sur le Kaolin, pour compenser les charges positives perdues à la surface [71]. L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant [74].

L'étude des résultats, nous montre que l'adsorption du plomb en milieu aqueux par le kaolin est restée constante avec l'élévation de la vitesse d'agitation, quelques fluctuations sont observées à une masse initiale de 10g/800ml de la poudre de kaolin.

T. Chouchane et al ont observés que l'adsorption du manganèse en milieu aqueux par le kaolin croît avec l'élévation de la vitesse d'agitation, et elle devient constante à partir de 400 tr/min. cette fixation due probablement à un phénomène d'équilibre à l'interface adsorbant adsorbé [75].

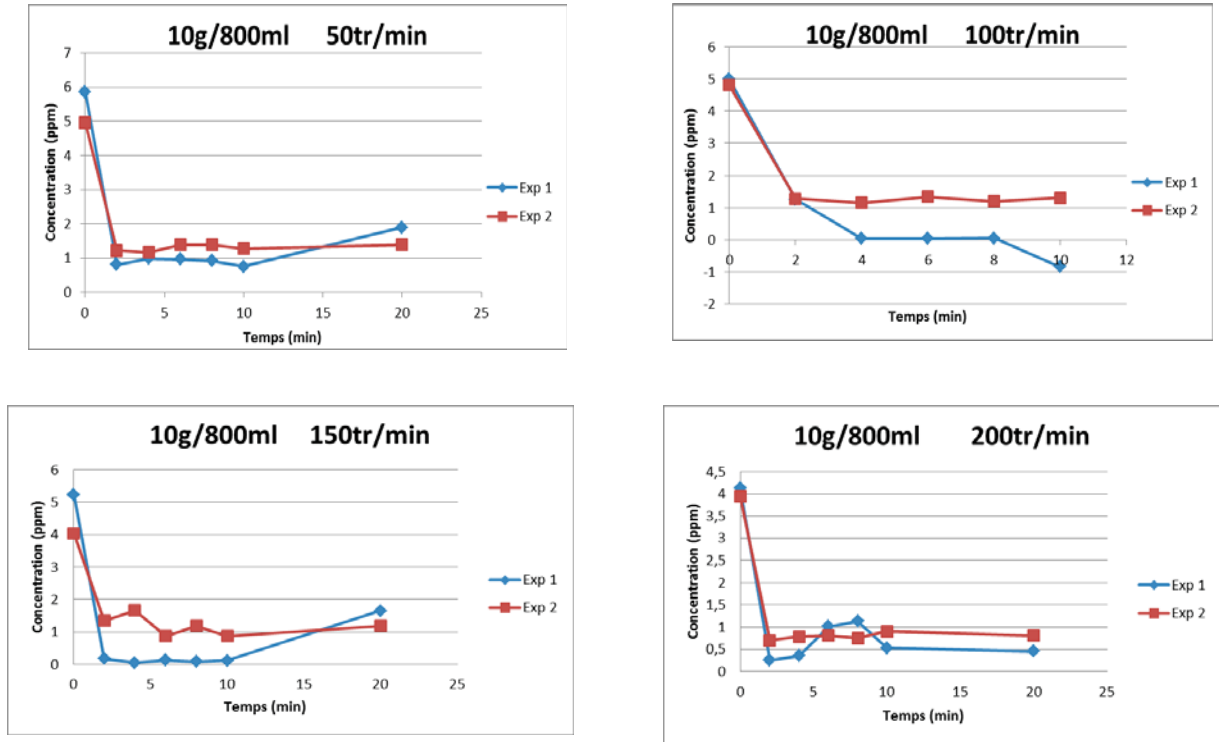


Figure 30 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (10g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

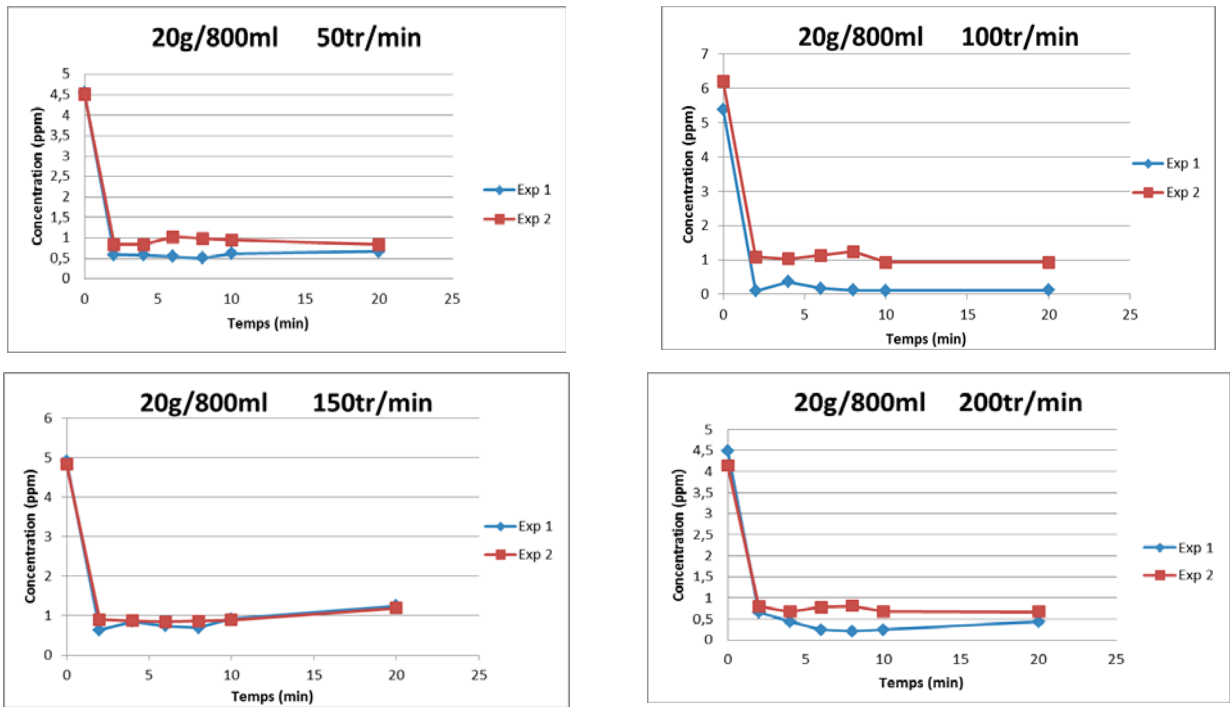


Figure 31 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (20g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

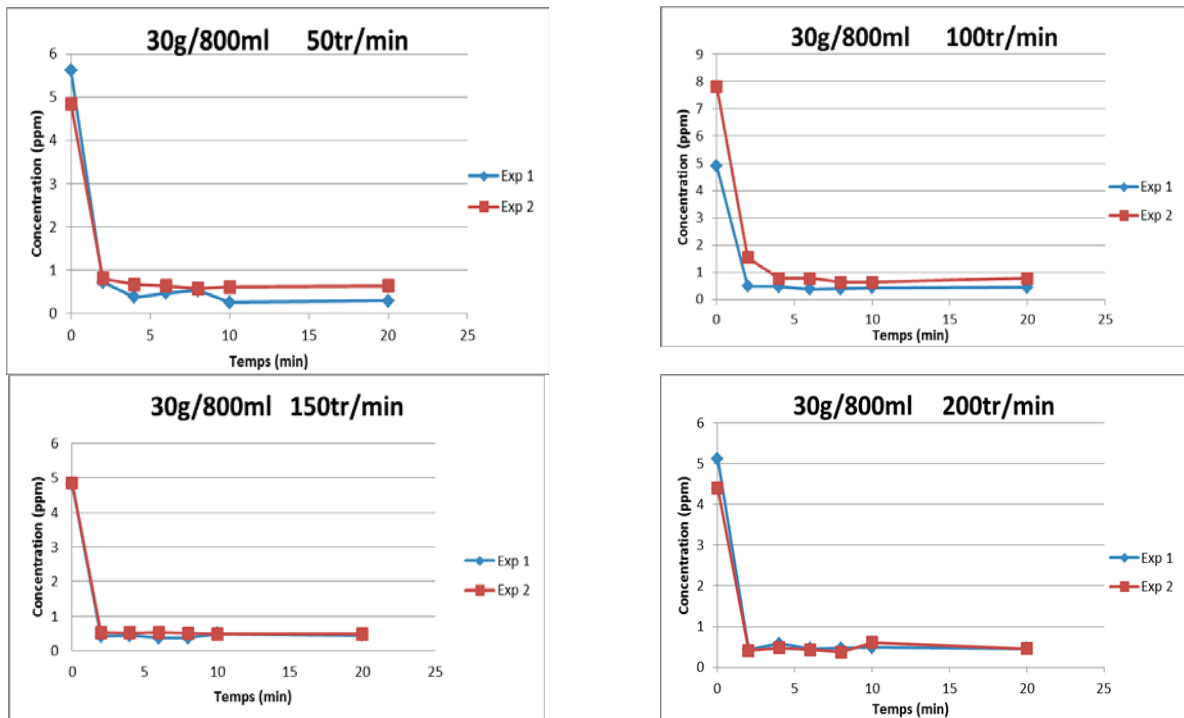


Figure 32 : Variation de la concentration en fonction du temps (t = 0 à 20 minutes), après traitement des solutions standard du plomb par le kaolin (30g/800 ml) à différentes vitesses d'agitation (50, 100, 150 et 200 tr /min).

D'après la figure 33, la meilleure vitesse d'agitation est de 100 tr/min, alors que 20 g peut être considérée en tant que la quantité optimale de kaolin dans l'élimination de plomb.

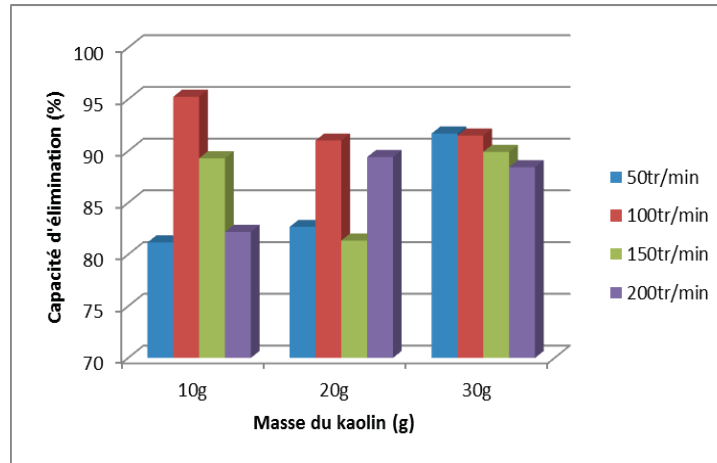


Figure 33 : capacité d'élimination du plomb selon la masse initiale de l'adsorbant et les vitesses d'agitation.

IV-4- Application de la poudre de coquilles d'œufs sur l'eau du barrage de béni-Haroun

D'après la figure 34, le pH de l'eau du barrage, initialement très acide à cause de l'acidification l'or des prélèvements par l'acide nitrique HNO_3 , a brusquement augmenté après 2 minutes de contact avec la poudre de kaolin et reste très légèrement acide à neutre jusqu'à la 10^{ème} minute.

La température est montée régulièrement d'environ 0,3°C indiquent un contact légèrement exothermique.

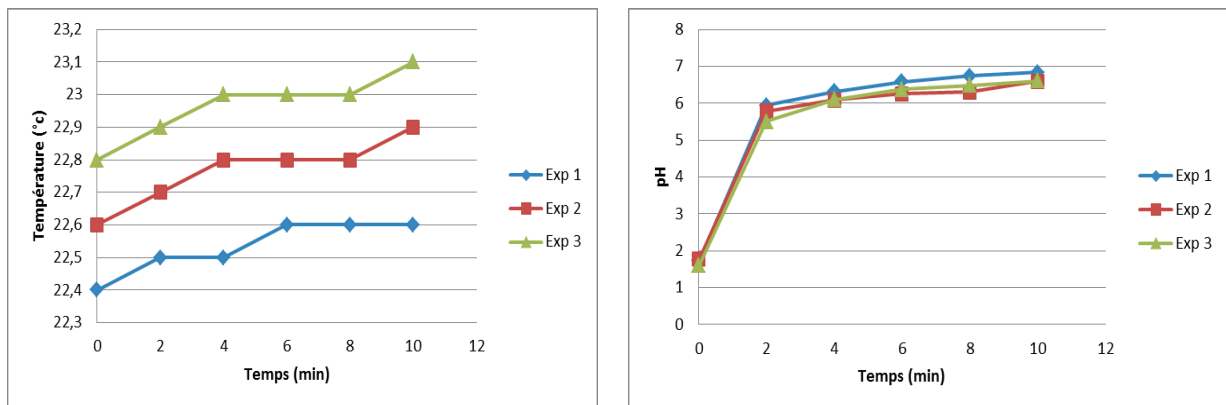


Figure 34 : variation de la température et du pH en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de coquilles d'œufs (t=0 à 10min), (20g /800ml) (200tr/min).

IV-4-1- Variation de la concentration de plomb

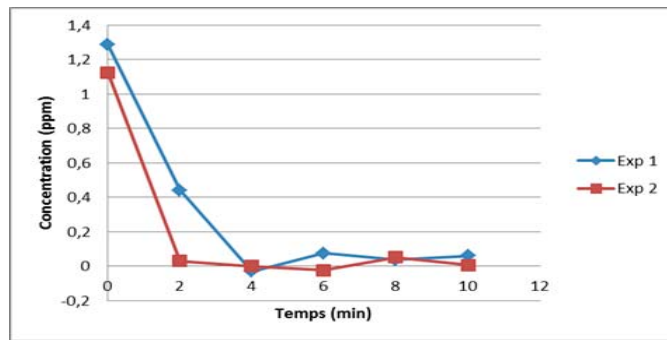


Figure 35 : variation de la concentration en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de coquilles d'œufs (t = 0 à 10 min), (20g /800 ml), (200tr/min).

D'après la figure 35, on remarque que le taux d'élimination du plomb atteint 80,43% à la 2^{ème} minute de contact avec la poudre de coquilles d'œufs et augmente jusqu'à 97,34% à la 10^{ème} minute. On constate, donc, une efficacité importante d'élimination du plomb par la poudre de coquilles d'œufs, le pouvoir de rétention du plomb est resté considérable, bien que la concentration initiale du plomb soit relativement moins importante qu'avec les solutions standards.

IV-5- Application de la poudre de kaolin à l'eau de barrage de Beni-Haroun

D'après la figure 36, on constate que le contact entre la poudre de kaolin et l'eau du barrage est relativement exothermique, puisque la température a régulièrement augmenté pour les trois expériences. Par opposition aux résultats obtenus dans le cas de la poudre de coquilles d'œufs, le pH initialement très acide (inférieur à 2), n'a subi aucun changement. En effet, Le Kaolin, qui est composé essentiellement d'aluminosilicate de métaux, a un caractère acide, ce qui explique les résultats obtenus lors des trois expériences.

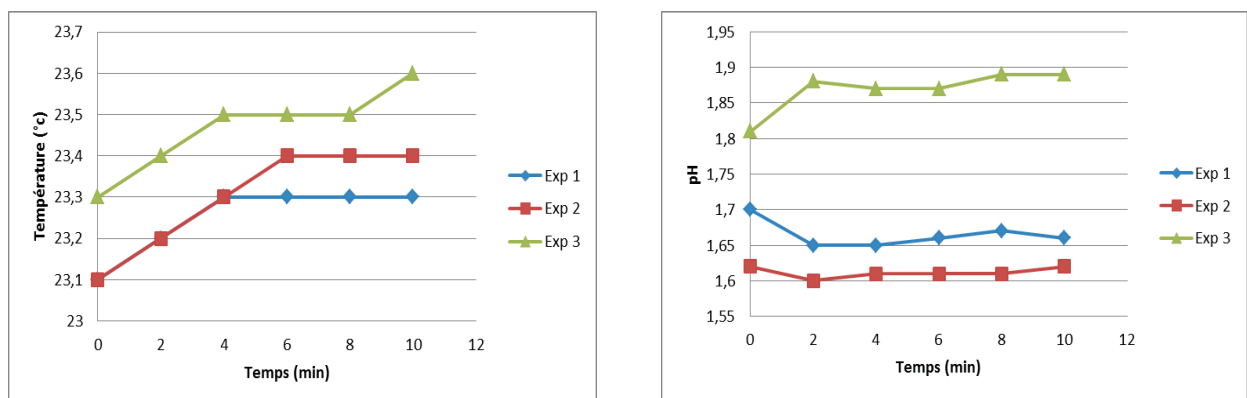


Figure 36 : variation de la température et du pH en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de kaolin (t=0 à 10min) (20g /800 ml), (200tr/min).

IV-5-1- Variation de la concentration de plomb

Par contre, des résultats obtenus dans le cas de la poudre de coquilles d'œufs, le taux de rétention du plomb par la poudre de Kaolin atteint 30,53% après 02 minutes de contact. Ce taux devient 62,20% après dix minutes,(Figure 37) Le pouvoir de rétention du plomb de l'eau de barrage de Beni Haroun, par la poudre de kaolin a été relativement moins important qu'avec les solutions standards, ce qui est peut être expliqué par la présence d'autres substances (organique ou inorganique) entrant en compétitions avec le plomb. Une autre raison pouvant expliquer cette capacité moindre du kaolin à éliminer le plomb, mais qui supporte la première raison, c'est la différence qui existe entre les mécanismes d'élimination par les deux adsorbants. Le kaolin procède par échange d'ions car c'est une résine cationique (donc portant des charges négatives fixes à la surface). Ce procédé d'échange est réversible ce qui ouvre la voie à une compétition entre plusieurs espèces, autre que le plomb, se trouvant dans l'eau du barrage, à s'adsorber sur la surface. La coquille d'œuf, par contre, procéderait par précipitation du plomb, pH basique aidant, sous forme de carbonate et d'hydroxyde, qui sont très peu solubles et ne repassent en solution qu'à pH acide ou beaucoup moins basique. Ceci sera confirmé par l'étude la surface de coquille d'œuf par l'XPS plus tard dans ce mémoire.

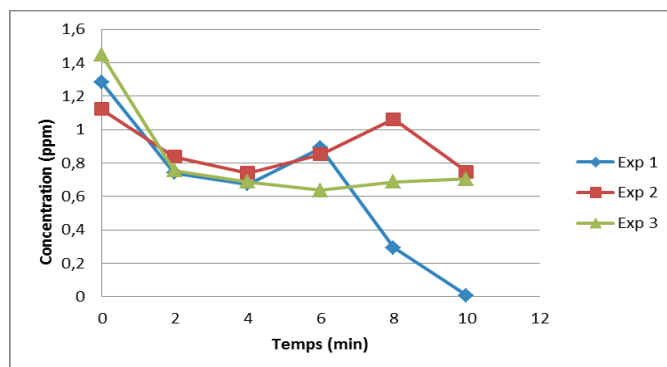


Figure 37 : variation de concentration en fonction du temps, après traitement de l'eau du barrage de Beni-Haroun avec la poudre de kaolin ($t=0$ à 10min), (20g /800ml), (200tr/min).

IV.6. Etude de la forme adsorbée du plomb sur la surface de la poudre de coquille d'œuf

IV.6.1. Etude de la poudre de coquille d'œuf par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 38 montre l'image de la poudre de coquille d'œuf prise la microscopie électronique à balayage.

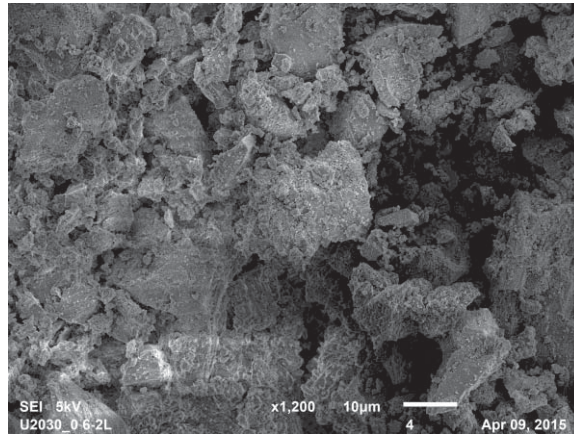


Figure 38. Image MEB de la poudre de coquille d’œuf montrant une structure poreuse. Les grains forment des agrégations par endroit.

D’après cette figure, la structure est poreuse, ce qui permet d’avoir une surface d’adsorption importante.

IV.6.2. Etude de la poudre de coquille d’œuf par la technique de diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet, entre autre, de caractériser la nature chimique du matériau cristallin étudié.

La figure 39 montre les spectres de rayons X des poudres de coquille d’œuf et de kaolin, pris par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Ce spectre montre bien que cette poudre est cristalline et est constituée presque en totalité de carbonate de calcium.

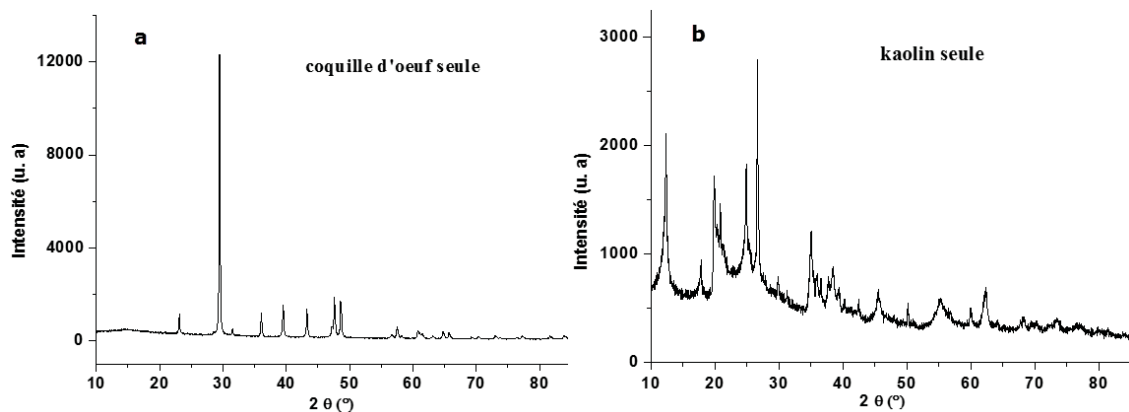


Figure 39. Spectres de DRX des poudres de coquille d’œuf (a) et de kaolin (b).

IV.6.3. Etude de la poudre de coquille d’œuf par la spectroscopie de photoélectrons (XPS)

La technique XPS est la technique la plus efficace dans l’étude la nature chimique de la surface d’un matériau donné. Nous nous sommes basés sur le handbook de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) édité en 1993 par la ‘Perkin-Elmer Corporation’ (Jolm F. Moulder William F. Stickle Peter E. Sobol and, Kennetlf D. Bomben, Perkin-Elmer Corporation, 1993).

La figure 40 montre le spectre XPS général (general survey) de la poudre de coquille d'œuf avant sa mise en contact avec la solution de plomb (K00).

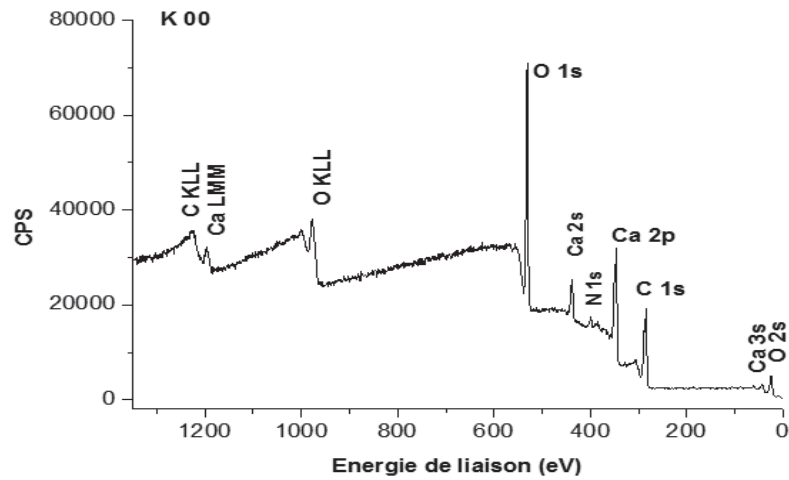


Figure 40. Spectre XPS général montrant les éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (poudre K00).

On peut y identifier le carbone (pic C1s), l'oxygène (pic O1s) et le calcium (pics Ca2p, Ca2s et Ca3s), révélant de manière globale que la surface de cette poudre est formée en majorité par le carbonate de calcium (comme c'est déjà confirmé par la DRX pour la poudre toute entière). En outre, le spectre général révèle la présence d'un pic situé à 398 eV attribué à l'azote qui pourrait provenir des résidus de protéines.

La figure 41 montre la région du carbone C1s, révélant deux pics : le premier est attribué au carbone de la contamination naturelle qu'on retrouve dans tous les spectres XPS, situé à 284,6 eV, alors que le deuxième, situé à 288,42 eV, est attribué au carbone du carbonate de calcium. D'après le tableau 11, le carbone constitue environ 49,5% de la surface de la poudre de coquille d'œuf.

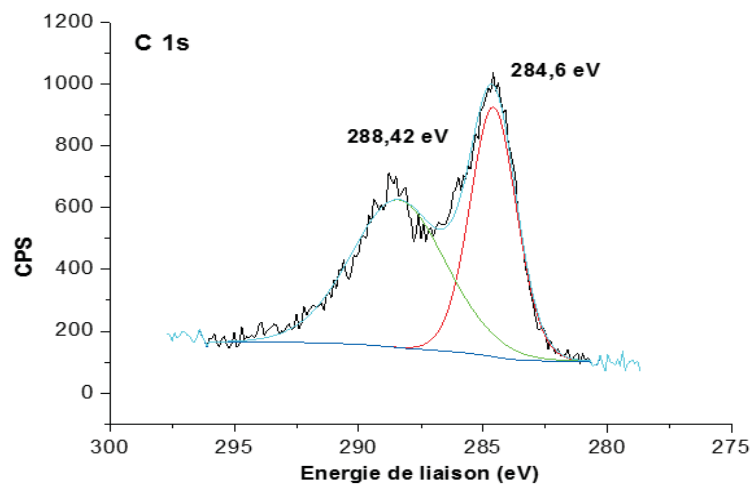


Figure 41. Région XPS de l'élément carbone à la surface de la poudre de coquille d'œuf (K00).

Tableau 11. Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K00), avant le mise en contact avec la solution de plomb.

Poudre K00				
Elément	Région	Intensité	Facteur de sensibilité	%
O	O1s	147,1	2,881	39,18
Ca	Ca 2p	88,1	5,97	11,32
C	1s	64,5	1	49,49

La figure 42 montre la région XPS du calcium à la surface de la poudre de coquille d'œuf. On peut y voir les deux composantes (résultant du couplage spin-orbite) du pics du calcium, située à 349,73 et 346,43 eV, confirmant que le calcium est sous forme de carbonate de calcium à la surface de la poudre de coquille d'œuf, confirmé par l'écart d'énergie entre ces deux composantes qui est égale à 3,53 eV. D'après le tableau 11, le pourcentage du calcium à la surface est estimé à 11,32 %.

La figure 43 montre la région XPS de l'oxygène de la surface de la poudre de coquille d'œuf. On peut y voir la composante située à 530,71 eV qui caractérisent l'oxygène du carbonate. Le deuxième pic de plus faible intensité situé à 532,25 eV caractérise les groupes OH de l'eau adsorbée provenant de l'humidité de l'air. Le troisième pic, de plus faible intensité, situé à 534,22 eV peut être attribué à l'oxygène lié au carbone par une double liaison, pouvant provenir des résidus de protéines de la poudre de coquille d'œuf.

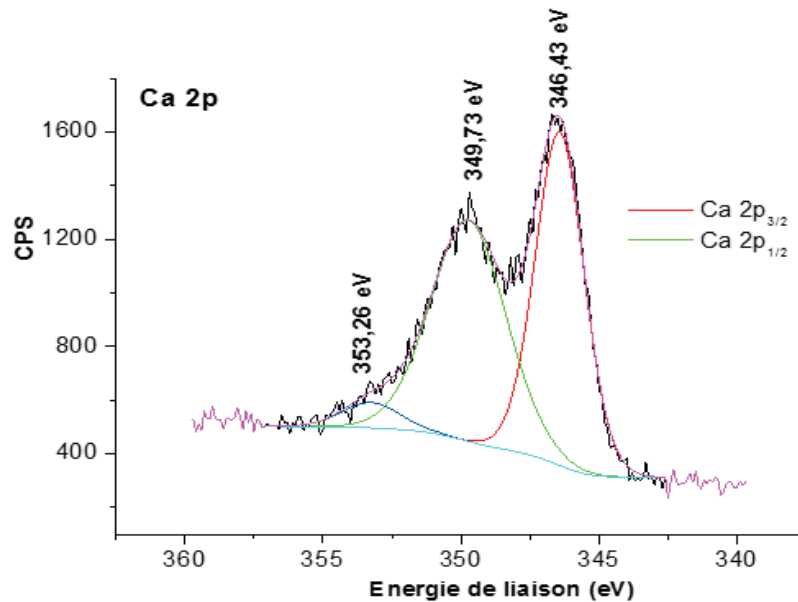


Figure 42. Région XPS du calcium à la surface de la poudre de coquille d'œuf.

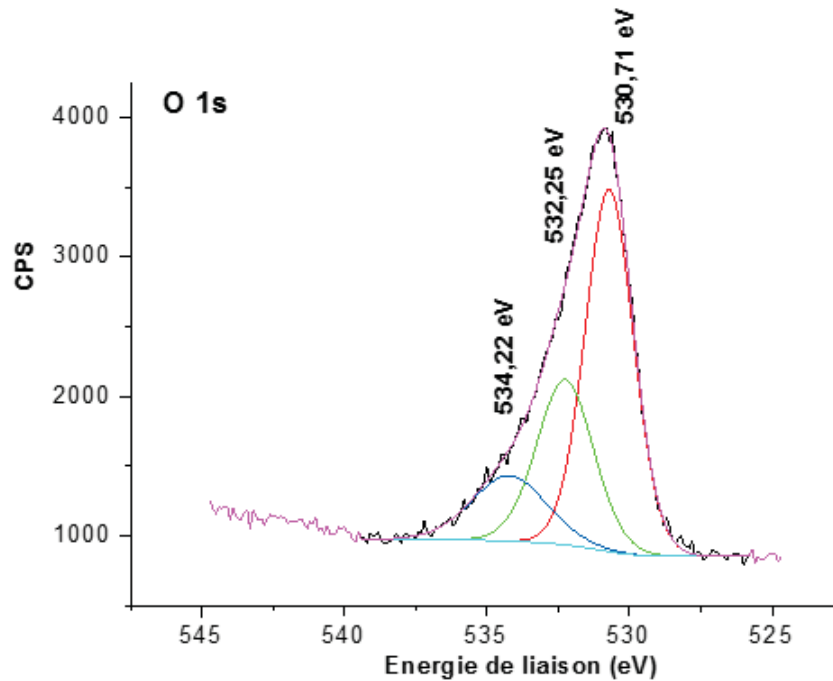


Figure 43. Région XPS de l'oxygène à la surface de la poudre de coquille d'œuf.

Ce qu'on peut noter, comme remarque importante, c'est l'absence totale de plomb ce qui est une bonne information quant à la précision sur le dosage de ce métal dans les poudres de coquilles d'œuf qui seront mises en contact avec la solution de plomb (K10, K20 et K30) par la suite.

La poudre de coquille d'œuf, K00, a été mise au contact de solutions de plomb pour étudier la capacité de cette poudre à fixer ce métal à sa surface. La figure 44 montre le spectre général de la poudre K10 (800 ml de solution de plomb mise en contact avec 10 g de poudre de coquille d'œuf et agitée).

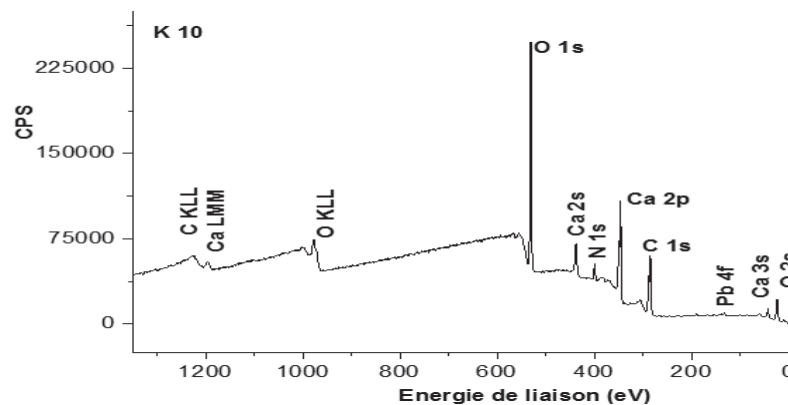


Figure 44. Spectre général de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).

On peut remarquer, qu'en plus des éléments présents à la surface de la poudre K00 (voir figure 40), la présence de plomb est représentée par le pic Pb4f sur le spectre général.

En effet, la figure 45 montre la région Pb4f composée de deux raies, situées à 138,34 et 143,12 eV (Pb4f_{7/2} et Pb4f_{5/2} respectivement).

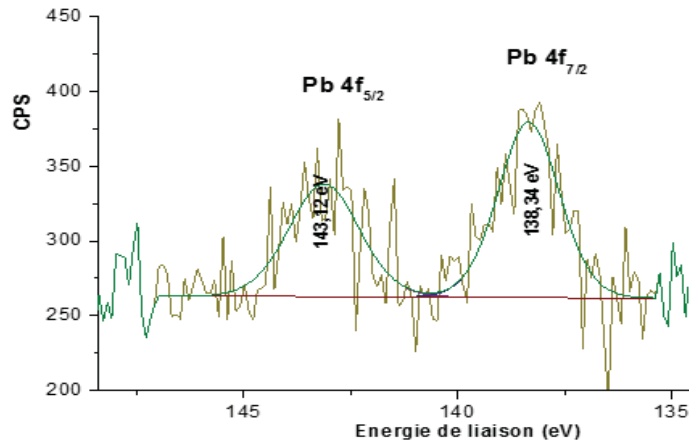


Figure 45. Région XPS du plomb à la surface de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).

Ces deux composantes du plomb montre qu'il est probablement sous forme de carbonate plomb (PbCO_3) et d'hydroxyde de plomb [$\text{Pb}(\text{OH})_2$], deux composés de plomb très insolubles dans l'eau dont les produits de solubilité sont 7.40×10^{-14} , et 1.43×10^{-20} respectivement. La présence de groupes OH est prouvée par la présence du pic situé à 531,94 eV (figure 46). Le tableau 12 révèle que le taux de plomb à la surface de la poudre K10 est de 1,26%.

Nous pouvons remarquer (tableau 12) la diminution des taux de carbone et de calcium à la surface de la poudre K10, comparée à la poudre K00 (tableau 11). Ceci est dû à la dissolution d'une partie de la poudre K00 (par dissolution de carbonate de calcium constitutif, donc il y a une perte partielle de carbone et de calcium) dans la l'eau. Par contre on peut voir qu'il y'a une augmentation du taux d'oxygène qui est due à un apport d'eau à la surface de la poudre par le contact avec la solution de plomb.

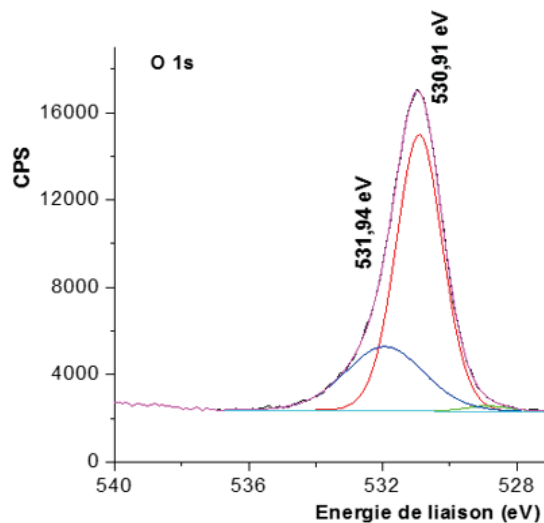


Figure 46. Région XPS de l'oxygène à la surface de la poudre K10 (après la mise en contact de 10 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).

Tableau 12. Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K10), après la mise en contact avec la solution de plomb.

Poudre K10				
Élément	Région	Intensité	Facteur de sensibilité	%
O	O1s	453,4	2,881	42,38
Ca	Ca 2p	274,4	8,163	9,06
Pb	Pb 4f	33,529	7,176	01,26
C	1s	168,6	1	45,40

Le spectre général de la poudre K20 confirme les données de celles de la poudre K10, notamment la présence de plomb à la surface. En effet, l'analyse de la région XPS de plomb (**figure 47**) montre la présence des deux raies caractéristiques, Pb 4f_{7/2} et Pb 4f_{5/2} situées à 138,83 et 143,23 eV, confirmant que le plan est toujours sous la forme de carbonate et de d'hydroxyde de plomb ((PbCO₃ et [Pb(OH)₂] respectivement). **Le tableau 13** montre que le taux de plomb à la surface de la poudre K20 est de 0,19% seulement, si l'on compare à celui de la poudre K10. Ceci s'explique par le doublement de la quantité d'adsorbant qui est passée de 10 à 20g. Mais ceci ne veut pas dire que la valeur absolue de plomb adsorbée à la surface ait diminué, le fait que le plomb est plus dispersée sur une surface plus grande (passage de 10 à 20g de poudre veut dire que la surface de contact a doublé alors que la concentration initiale de plomb en solution est restée constante).

Tableau 13. Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K20), après la mise en contact avec la solution de plomb.

Poudre K20				
Élément	Élément	Élément	Élément	Élément
O	O1s	236	2,881	42,95
Ca	Ca 2p	142,8	8,163	9,17
Pb	Pb 4f	2,5974	7,176	0,19
C	1s	87,4	1	45,82

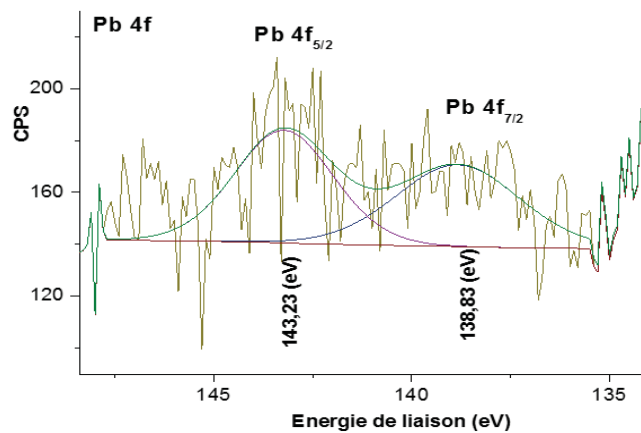


Figure 47. Région XPS du plomb à la surface de la poudre K20 (après la mise en contact de 20 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).

Les résultats obtenus avec la poudre K20 sont confirmés par l'analyse de la région XPS de plomb (figure 48), relative à la poudre K30, dont les deux pics situés à 138,36 et 143,26 eV correspondant au composantes Pb 4f_{7/2} et Pb 4f_{5/2} respectivement, prouvant ainsi que le plomb se maintient à la surface de la poudre sous formes de carbonate (PbCO₃) et d'hydroxyde [Pb(OH)₂], comme c'était le cas pour les poudres K10 et K20. Le taux de plomb à la surface de la poudre K30 est de 0,19% égalant à celui obtenu avec la poudre K20.

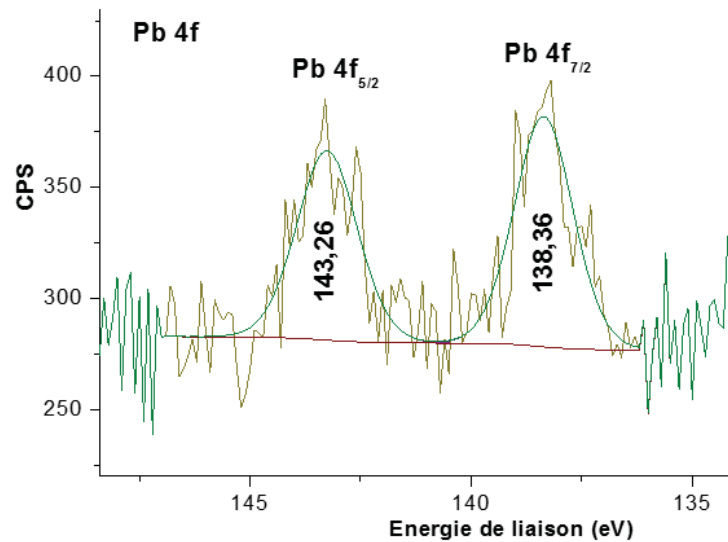
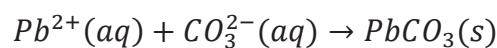
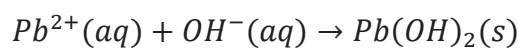


Figure 48. Région XPS du plomb à la surface de la poudre K30 (après la mise en contact de 30 g de la poudre K00 avec la solution de plomb).

Tableau 14. Pourcentage des éléments majeurs constitutifs de la surface de la poudre de coquille d'œuf (K30), après la mise en contact avec la solution de plomb.

Poudre K30				
Élément	Région	Intensité	Facteur de sensibilité	%
O	O1s	476,4	2,881	43,35
Ca	Ca 2p	278	8,163	8,93
Pb	Pb 4f	5,1374	7,176	0,19
C	1s	175	1	45,9

Cette étude de la surface de la coquille d'œuf par la technique XPS a permis de faire la spéciation du plomb fixé à la surface, et a confirmé notre avance sur la nature des combinaisons chimiques, à savoir le carbonate de plomb et l'hydroxyde de plomb, qui précipitent selon les réactions de précipitation suivantes :



Conclusion

Conclusion et perspectives

L'objectif de notre étude était de comparer l'effet de deux adsorbants : la poudre de coquilles d'œufs et le kaolin de Mila, sur l'élimination du plomb des milieux aqueux.

Les coquilles d'œufs considérées jusqu'à maintenant comme un déchet domestique, et le kaolin qui se trouve abondamment dans notre pays, peuvent être valorisés grâce à la mise en place d'un protocole de traitement en vue de l'obtention de poudres utilisées dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds notamment le plomb.

Les résultats de notre étude peuvent être qualifiés d'encourageants tous en mettant un accent sur la valorisation des déchets et l'utilisation des matières premières pour la préservation de l'environnement.

Les résultats expérimentaux montrent que la poudre de coquilles d'œufs possède un pouvoir de rétention très puissant du plomb, La nature alcaline de la coquille d'œuf joue un rôle essentiel grâce à la libération massive d'ions carbonate (effet du pH) qui favorise la précipitation du métal sous forme d'hydroxydes ou de carbonate. Ces deux formes chimiques de plomb ont été détectées à la surface de la poudre de coquille d'œuf et leur présence confirmée, grâce à la spectroscopie de photoélectrons, qui a également permis de déterminer le taux de plomb. L'étude sur la poudre de coquille d'œuf a également permis de constater que cet adsorbant a la même capacité d'éliminer le plomb, à la fois des solutions standards et de l'eau du barrage de Ben-Haroun. La quantité de poudre optimale est de 20g/800ml alors que la vitesse d'agitation n'a pas d'effet significatif sur cette capacité, puisqu'elle est la même aux quatre vitesses utilisées.

Le kaolin quant à lui, a montré une capacité d'élimination du plomb à partir des solutions standards qui est relativement plus faible que celle possédée par la poudre de coquilles d'œuf. La meilleure vitesse d'agitation est de 100 tr/min, alors que 20 g peut être considérée étant la quantité optimale de kaolin dans l'élimination de plomb. Par contre, la poudre de kaolin a montré une capacité beaucoup plus faible que celle donnée par la poudre de coquille d'œuf, à éliminer le plomb à partir de l'eau du barrage de Beni-Haroun. On peut expliquer cette différence au mécanisme par lequel procède le cas dans la fixation du plomb à sa surface. En effet, étant de nature acide, il ne peut pas retenir le plomb à sa surface par précipitation sous forme de carbonate et d'hydroxyde, mais plus tôt par échange d'ions. Cet échange, étant plus long, ouvre la voie à d'autres espèces se trouvant dans l'eau de barrage (autres cations que le plomb, molécules organiques...etc.) à se fixer sur la surface de la poudre de kaolin. Malheureusement le temps ne nous pas permis de faire la spéciation du plomb sur cette surface par la technique XPS.

Les résultats obtenus lors de cette étude nous ont permis de sélectionner la poudre de coquilles d'œufs comme meilleur adsorbant du plomb et confirme l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des deux poudres dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le plomb.

En perspectives, nous envisageons de :

- continuer le travail sur la spéciation du plomb sur la surface de la poudre de kaolin.
- d'étudier le rôle d'autres paramètres tels que : la concentration initiale de plomb, la compétition d'adsorption entre plusieurs cations...etc.
- l'étude d'autres cations de métaux lourds.
- essayer de passer à une phase plus pratique en proposant des formes des deux adsorbants utilisés dans cette étude, au moins à échelle réduite : pastille et/ou filtre de différentes tailles, par exemple, pour éliminer le plomb des solutions utilisées en travaux pratiques avant de les verser dans les éviers.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Pan B., Pan B., Chen X., Zhang W., Zhang X., Zhang Q., Zhang Q., Chen J.** (2006) « preparation and preliminary assessment of polymer-supported zirconium phosphat for selective lead removal from contaminated water ». *Water Res.*40, 2938-2946.
- [2] **Mahtab A., Adel R.A.U., Sang Soo L., Sung-Chul K., Jin-Ho J., Jae E.Y., Yong Sik O.** (2012). « Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 198–204.
- [3] <http://www.medafco.org/article/06/09/2015/> « le secteur avicole se porte bien l'Algérie ».
- [4] <http://www.mem-algeria.org/francais/index.06/09/2015/> « le-kaolin ».
- [5] **Rodier J.** (2005). « Analyse de l'eau naturelle et des eaux résiduaires et eaux de mers ». 8ème édition DUNOD, Paris.
- [6] **Kailas M.D., Ejazuddin M.K.** (2013). « Adsorption thermodynamics to clean up wastewater ». *Rev Environ Sci Biotechnol.* 12:25–44
- [7] **Le Coarer J.** (2003). « chimie le minimum à savoir ». EDP sciences.
- [8] **Kadouche S.** (2013). « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat. Université mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [9] **Di Benedetto M.** (1997). « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux Lourds ». Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [10] **Laffont L.** (2009). « Fonctionnement des isotopes stables de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposés ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- [11] **Azimi S.** (2004) « Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France » thèse de doctorat, école nationale des ponts et chaussées.
- [12] **Burnol (Brgm) A., Duro L., Grive (Enviros) M.** « Eléments traces métalliques Guide méthodologique, Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines ». Rapport final INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

- [13] **Diard P.** (1996). « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant ». Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France.
- [14] **Bliefert C., Perraud R.** (2001). « Chimie de l'environnement Déchets, air, eau, sols ». 369-372.
- [15] **Blum W.** (1990). « Pollution des sols par les métaux lourds, Conseil de l'Europe, MEN ». 6(90) 4.
- [16] **Nriagu J.O., Pacyna J.M.** (1988). « Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals ». *Nature*, 333, 134-139.
- [17] **Torjussen W., Andersen I., Nickel** (1979). « concentrations in nasal mucosa, plasma and urine in active and retired nickel workers ». *Ann. Clin. Lab. Sci*, 9, 289-298.
- [18] **Chojnacka K.** (2005) « Biosorption of Cr(III) ions by eggshells ». *Journal of Hazardous Materials B121*, 167–173.
- [19] **Journal officiel** .Décret exécutif N° 93-160 V, règlementant les rejets d'effluents liquides industriels du juillet 1993.
- [20] **Benguella B.** (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution ». Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [21] **BENSAHA S.** « la décontamination des eaux usées sur un support naturel. » Mémoire de magister. Université Abou bekr belkaid – TLEMEN .
- [22] **Amiard-Tr1quet C.T., Metayer C., Amiard J.C et avec la collaboration technique de R. Ferre.** « Etude du transfert de Cd, Pb, Cu et Zn dans les chaines trophiques néritiques et estuariennes. Accumulation biologique chez les poissons planctonophages » *Water Research* Vol. 14. pp. 1327 to 1332.
- [23] **Pelletiera E., Peter G.C., Campbellb,** « L'écotoxicologie aquatique - comparaison entre les micropolluants organiques et les métaux : constats actuels et défis pour l'avenir ». *Aquatic ecotoxicology - comparison between organic micropollutants and metals: current situation and future perspectives.*

- [24] **Robert M. (1995).** « Le sol, une interface dans l'environnement : les grands types de pollution mettant en cause le sol ». *Sciences*, 95(1), 23-29.
- [25] **Crine M. (1993).** « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Turbune de l'eau* », N°. 561. 3-19.
- [26] **Patricio T., Raúl QU., Mehrdad Y.P., Arias J.L (2007).** « Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites *Materials Letters* » 61 4347–4350.
- [27] **Godin P. (2010)** « Les sources de pollution des sols: Essai de quantification des risques dus aux éléments traces » Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr
- [28] **Babakhoya N.** « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels», 2009/2010, mémoire de magistère de l'université de Boumerdès.
- [29] **Deschamps T., Benzaazoua M., Bussièrè B., Belem T., Mbonimpa M. (2006)** « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels », revue électronique en sciences de l'environnement. volume7 N2.
- [30] **Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. (2002),** « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray 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.
- [31] **Ildephonse N. (2010)** « Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements ». Thèse de doctorat. Université du québec à montréal.
- [32] **Association Française pour l'Etude des Eaux (AFEE), (1979),** Synthèse bibliographique effectuée avec le concours du bureau National de l'information scientifique et technique (BNIST), 198.
- [33] **Gérard M. (2001).** «Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé » office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [34] **Matías M., Salvarredy A. (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 de l'université de Toulouse.

- [35] **Belkhouche N.** (2006). « Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [36] **Arris S.** (2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [37] **Desjardins R.** (1990). « Le traitement des eaux » 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [38] **Mechrafi E.** (2002). « Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat.
- [39] **Masschelein W.J.** (1996) « processus unitaires du traitement de l'eau potable ».
- [40] **El Madani M.** (2004), Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état.
- [41] **Sigg L., Behra P., Stumm W.** (2000). « Chimie des milieux aquatiques » (3ème éd.). Dunod. France, 567.
- [42] **bouziane N.** (2007). « Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [43] **Koller E.** (2004) « Génie chimique aide-mémoire » 2^{ème} édition DUNOD, Paris (France).
- [44] **Serpaud B., AL-shukry R., Casteignau M., Matejka1 G.** (1994) « Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment » revue des sciences de l'eau, 7, 343-365.
- [45] **Naib N.** (2006). « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expériences ». Mémoire de magistère. Université M'hamed bougara Boumerdes.
- [46] **Ubago-Perez R, Carrasco-Marine., Fairen-Jimnez D., Moreno-Castilla.** (2006), « Granuler C and monolithic activeted carbons from KOH- activation of olive stones ». *Microsporous and Mesoporous Materials*, vol.92, pp 64-70.

- [47] **Tazerouti N.** (2011-2012). « Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée » Mémoire de magistère ; Université de Boumerdes.
- [48] **Moreau S.** (2003). « L'adsorption et l'environnement » ; Culturesciences. Chimie. ens.fr/node/1056#d0e71.
- [49] **Bouras O.** (2003). « propriétés adsorbantes d'argiles Pontees organophiles : synthèse et caractérisation » .docteur de L'université de limoges.
- [50] **Jonchère V.** (2010) « Identification de gène et de protéine de l'utérus impliqués dans le transfert minéral, la calcification de la coquille et la protection antimicrobienne de l'œuf de poule ». Thèse de doctorat. Thèse de doctorat en Sciences de la vie.
- [51] **Herna' ndez-Herna' ndez A., Vidal M.L., Go' mez-Morales J., Rodri' guez-Navarro A.B., Labas V., Gautron J., Nys Y, Garcí'a Ruiz J.M.,** (2008) « Influence of eggshell matrix proteins on the precipitation of calcium carbonate (CaCO₃) », *Journal of Crystal Growth*, 310, 1754–1759.
- [52] **Carvalho J., Araujo J., Castro F.** (2011). « Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste » An Overview, Springer Science+Business Media B.V. *Waste Biomass Valor* , 2:157–167.
- [53] **Chung-Wen S.,** (2007) « Effects of eggshell powder addition on the extrusion behaviour of rice » ,*Journal of Food Engineering* 79. 607–612.
- [54] **Zulfikar M.A, Mariske E.D., Djajanti S.D.** (2012) « Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell » ,*Songklanakarin J. Sci. Technol.* 310 34 (3), 309-316.
- [55] **Filio J.M., Filio K., Sugiyama F., Waseda Y.** (1994). « A study on talc ground by tumbling and planetary ball mills », *Powder Technol*, 78, 121–127.
- [56] **Flores-Canoa J.V., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barrona J., Guerrero-Coronado R.M., Aragón-Piña A., Labrada-Delgado G.J.** (2013) « Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell » .*Applied Surface Science* 276, 682– 690.
- [57] **Nuttawan P., Nuttakan N.** (2006) « Adsorption of Reactive Dye by Eggshell and Its Membrane ». *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 40 (Suppl.) : 192 – 197.
- [58] **Dexiang L., Wei Z., Xiaoming L., Qi Y., Xiu Y., Liang G., Guangming Z.** (2010) « Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste ». *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 126–130.

- [59] **Arunlertaree CH., Kaewsomboon W., Kumsopa A., Pokethitiyook P., Panyawathanakit P.** (2007) « Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell » *Songklanakarin J. Sci. Technol.* Vol. 29 No. 3.
- [60] **Prasad M.S., Reid" K.J., Murray H.H.**, (1991) « Kaolin: processing, properties and applications » *Applied Clay Science*, 6, 87-119.
- [61] **Thioune O., Ndiaye N., Ndiaye A., Fall A. B. K., Diarra M., Mbaye G., Diop M.** (2012) « Contribution à l'étude des caractéristiques physico-chimiques du « kew » (kaolin du Mali) en vue de son utilisation comme excipient ». *ScienceLib Editions Mersenne* : Volume 4, N ° 121004 ISSN 2111-4706.
- [62] **Garcia-Ruiz, J.M., Navarro, A.R., Kalin, O.** (1995), *Mater. Sci. Eng. C3*, 95.
- [63] **Haydn H.** (2000) « Murray Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite » a general overview ,*Applied Clay Science*,17(2000)207-221
- [64] **Bristow, C. W.** (1990), « The Genesis of the China Clays of South-West England – A Multistage Story, Abstract, Clay Minerals Society 27th » Annual Meeting, Columbia, MO, 27.
- [65] **Agence Nationale des Barrages**, (2007).
- [66] **Soukehal B., Cherrad S.E.** (2011), « les ressources en eau dans la wilaya de mila : mobilisation, consommation et comportement de ménages » ; *sciences & technologie d – n°34*, pp. 19-25
- [67] **Habila S.** (2007-2008), « Etude de l'impact du barrage beni Haroun sur l'environnement : effets écotoxicologiques » ; mémoire de magister, Université de Jijel.
- [68] **Debieche T.H.** (2002), « Évolution de la qualité des eaux (salinité. Azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution agricole et industrielle ». Thèse de doctorat en hydrogéologie de l'environnement. Université de Franche- Comté.
- [69] **Habila S., Khelili S., Legouchi E.** (2010) « Evaluation du Risque de Contamination des Eaux du Barrage Beni Haroun,(Wilaya de Mila) Par les Polluants Organiques et Minéraux » ,*International Network Environmental Management Conflicts*, Santa Catarina – Brasil, 1(1), pp. 239-245.

[70] **JACOB V.** (2010) « Spectroscopie d’Absorption Atomique » .IUT de Chimie de Grenoble.

[71] **Hamiroun N.** (2012-2013) « Etude comparative de la capacité d’élimination des métaux lourds dissous dans l’eau par les poudres de coquilles d’œufs et de kaolin », mémoire de magister, université de Jijel.

[72] **Park H. J., Jeong S.W., Yang J.K., Kim B.G., Lee S. M.** (2007) « Removal of heavy metals using waste eggshell » Journal of Environmental Sciences 19, 1436–1441.

[73] **Lawrence K. W, David A.V, Yan L., Nazih K. Sh.** Handbook of Environmental Engineering, Volume 3 : Physicochemical Treatment Processes, Edited by : L. K. Wang, Y.-T. Hung, and N. K. Shammas © The Humana.

[74] **Wang X.S., Huang J., Hu H.Q., Wang J., Qin Y.,** (2007) « Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Na-Mordenite », Journal of Hazardous Materials, Vol. 142, N°1-2, pp. 468 – 476.

[75] **Chouchane T., Chouchane S., and Boukari A.** (2013) « Elimination du manganèse en solution par le kaolin » Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2, 313 – 335