



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIEENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université ZIANE ACHOUR de DJELFA**

**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**Département des Sciences de la Matière**

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**Master académique**

Spécialité : **Chimie organique**

Par : **KHALDI MOHAMED ABDEL DJALIL**

**Thème**

*Etude de la rétention des métaux toxiques issus  
des effluents liquides*

Soutenu le 22 /10/2015, devant le jury composé de :

-Mr. DJEMOUI Omar	Maitre assistant A	Université de Djelfa	Président
-Mr. BRAHIMI Abdelkarim	Chercheur Assistant	C.R.N. B	<i>rapporteur</i>
-Dr. SOULI Iahcene	Maitre assistant A	Université de Djelfa	<i>Examineur</i>

2014/2015

# Remerciements

Toute ma gratitude, grâce et remerciement à Allah le plus puissant qui m'a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

Je tiens à remercier, mes parents, ma famille, toute l'équipe pédagogique de (l'université de ZIANE ACHOUR).

Je remercie énormément Mr le Directeur Général et Mr le Secrétaire Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour m'avoir accepté à effectuer ce projet de Fin d'étude.

Je remercie énormément, Mr A BRAHIMI Mon encadreur pour son soutien tout au long de ce travail ainsi que son aide, ses conseils, et ses encouragements.

Pour les moyens et matériels mis à ma disposition, je remercie aussi :

Mr le Directeur de la Division DTN

Mr le Chef du Département de Chimie

Mr le Chef du département de la Formation

Mr le chef du laboratoire d'analyse

Mes remerciements vont aussi et, en particulier à tous les ingénieurs du département de chimie pour leur aide

MERCI INFINIMENT

# *Dédicaces*

Mes dédicaces vont :

A Mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs chacun à son nom

A mes très chers neveux et nièces

A tous mes amis (es)

..... Mohamed Abdel Djalil

## ملخص

الامتزاز هو الطريقة المستخدمة على نطاق واسع في مجال البيئة. ولكن نظرا لتكلفة تصنيع الأجهزة المازة، اضطر بعض المستخدمين لاستعمال مواد باهظة الثمن من اجل عملية الامتزاز مثل: الطين، الطحالب البحرية وبعض النباتات. في هذا العمل قمنا بإعداد الممتزازات من النباتات الطبية، ثم درسنا الامتزاز والعوامل المؤثرة لتحديد الامتزاز، طبقنا لونقمير الخطية و فروندليتش.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، مادة ثقيلة ، كاديوم

## Résumé

L'Adsorption est une méthode largement utilisée dans le domaine de l'environnement. Certains adsorbants sont à la base des argiles, Algues maritimes, et plantes.

Dans ce travail, une préparation des adsorbants à partir des plantes Médicinales est abordée, ensuite nous avons étudié l'adsorption et les facteurs qui influent.

Pour identifier l'adsorption, nous avons appliqué une linéarisation de LANGMUIR et de FRENDLICH

Mots clés: Adsorption, cadmium, rétention, modélisation

## Abstract

Adsorption is methods largely used in the domain of environment, but due to the cost of adsorbents manufacturing we are forced to use other materials which they are less expensive such as natural adsorbents like: argils, algae and some plants.

The aim of this work is to use some medicinal plants as adsorbents; these plants were chemically treated in order to raise their adsorption capacities.

To identify adsorption, we applied a linearization LANGMIUR and FRENDLICH.

Key words: Adsorption; Heavy Metals; Cadmium.

## Liste des abréviations

$C_0$  : concentration initial de l'adsorbat.

$C_t$  : concentration de l'adsorbât à l'instant t

R% : rendement d'adsorption.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$Q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$Q_{max}$  : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$R^2$  : la corrélation.

T : température ( $C^0$ ).

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir..

$K_F, n$  : représentent les constantes de Freundlich.

$S_2$ : *Artémisia campestris*.

$S_3$ : *Nigella arvensis*.

$S_4$ : *Ajuga iva*.

$S_5$ : *Atriplex halimus*.

$S_9$ : *Stipa tenacissima*.

$S_{10}$ : *Artémisia herba-alba*.

## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> Représentation schématique du cation métallique $Cd^{2+}$ dans l'eau, entouré de ses Sphères d'hydratation interne et externe.....	13
<b>Figure I-2 :</b> Schéma général du phénomène d'adsorpti.....	17
<b>Figure I-3 :</b> Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un gr.....	19
<b>Figure I-4 :</b> classification des courbes d'adsorption sol/liq selon Giles .....	22
<b>Figure II-1 :</b> Spectromètre d'Absorption Atomique.....	28
<b>Figure II-2 :</b> les Différents éléments du Spectromètre d'Absorption Atomique.....	28
<b>Figure II-3 :</b> Dispositif de Filtration sous vide.....	29
<b>Figure II-4 :</b> Dispositif d'agitation (Bain Marie).....	30
<b>Figure III-1 :</b> Effet du temps de contact sur la rétention du Cadmium par le support $S_2$ .....	32
<b>Figure III-2 :</b> Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support $S_5$ .....	34
<b>Figure III-3:</b> Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support $S_3$ .....	34
<b>Figure III-4 :</b> Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support $S_9$ .....	34
<b>Figure III-5 :</b> Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support $S_{10}$ .....	34
<b>Figure III-6 :</b> Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support $S_4$ .....	35
<b>Figure III-7 :</b> Effet du temps de contact sur la rétention du cadmium par les Support.....	35
<b>Figure III-8 :</b> Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le $S_4$ .....	36
<b>Figure III-9 :</b> Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le $S_3$ .....	37
<b>Figure III-10 :</b> Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le S.....	37
<b>Figure III-11 :</b> Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par les supports ( $S_9, S_4, S_3$ ).....	38

<b>Figure III-12 :</b> Effet du rapport de masse du support S <sub>4</sub> sur le rendement de rétention.....	39
<b>Figure III-13 :</b> Effet du rapport massique du support S <sub>4</sub> , S <sub>9</sub> sur le rendement de rétention.....	39
<b>Figure III-14 :</b> Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S4 et S9 (T=40C°).....	40
<b>Figure III-15 :</b> Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S4 et S9 (T=60C°).....	41
<b>Figure III-16:</b> Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S4 et S9 (T=40C°), (T=60C°) et Tamb.....	41
<b>Figure III-17 :</b> Isotherme d'adsorption de FRENDLICH sur le support S4.....	42
<b>Figure III-18 :</b> Isotherme d'adsorption de LANGMIUR sur le support S4.....	43

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an).....	6
<b>Tableau I-2</b> : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine.....	7
<b>Tableau I-3</b> : Classification périodique des éléments.....	8
<b>Tableau II-1</b> : supports utilisés aux tests.....	26

# Sommaire

## INTRODUCTION

Introduction.....	02
-------------------	----

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I/ Pollutions des eaux par les métaux.....	05
I-1 /Généralités.....	05
I-2/ Définition des métaux lourds.....	08
I-2-1/ Le cadmium.....	09
I-3/ Techniques d'élimination des métaux lourds .....	16
I-3-1/Supports naturels.....	16
I-3-2/ Plantes médicinales.....	16
I-3-3/ Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	17

## CHAPITRE II : PROCEDURE EXPERIMENTALE

II-1/ les supports .....	26
II-2/ Les solutions.....	27
II-3/ méthodologie et détermination des concentrations du cadmium.....	27
II-4/ Méthodes d'analyse.....	27
II-5/ Dispositif de filtration sous vide.....	29
II-6/ Agitateur de type Bain marie.....	30

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1/ Etude de l'effet de quelques paramètres sur la rétention du cadmium.....	32
III-2/ Isothermes d'adsorption.....	42

## CONCLUSION

Conclusion.....	45
-----------------	----

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques.....	47
-------------------------------------	----

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

### INTRODUCTION

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation comme la précipitation, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'adsorption sur matériaux organiques ou minéraux. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

L'adsorption comme procédé constitue, pour le traitement d'eau, l'un des procédés physico-chimiques les plus importants pour éliminer des micropolluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

Ces dernières années, un privilège particulier est accordé à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels; les plantes médicinales qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées.

Le cadmium est une substance élémentaire qui n'est pas trouvée dans la nature sous forme de métal mais plutôt sous forme d'arséniures. Suite à des rejets industriels, et à cause de son utilisation dans la fabrication de nombreux alliages et d'autres domaines, il peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air. Le cadmium ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

Il a été constaté que l'exposition à une très forte dose de cadmium ou même une longue exposition à faible dose peut néanmoins nuire à la santé.

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention du cadmium par un support naturel (plantes médicinales) pour une valorisation de cette richesse qui est très abondante.

Ce travail est divisé en trois chapitres.

- i. Le premier chapitre présente une étude bibliographique détaillée structurée en trois parties :
  - 1.Pollutions des eaux par les métaux
  - 2.Le cadmium
  - 3.Techniques d'élimination des métaux lourds
- ii. le deuxième chapitre traite le volet expérimental de cette présente étude et porte sur la préparation, application des supports adsorbants.
- iii. Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus. En premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres afin de montrer l'influence de chacun des paramètres étudiés (temps, le pH, le rapport du support, et la température).

A l'issu de ces expériences, nous avons abordé l'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption pour les meilleurs supports.

*CHAPITRE I*

*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

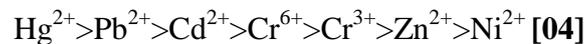
## I/ Pollutions des eaux par les métaux :

### I-1 /Généralités:

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et enfin de leur toxicité. Cela se traduit donc par une approche quantitative et qualitative du rejet.

L'appellation « métal lourd » est entrée dans les usages et dans de nombreuses législations [1]. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [2]. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie [3]. Et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



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 [5].

Le (tableau I-1), illustre les différents effets nocifs de quelques métaux sur la santé humaine.

Le travail de Nriagu et al. (1988), permet d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème posé par la dispersion des métaux dans l'environnement. Le (tableau I-1) suivant reprend les émissions de quelques uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol.

**Tableau I -1/** émission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an) [6].

<b>Métal</b>	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>Air</b>	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
<b>Eau</b>	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
<b>Sol</b>	82	22	896	954	8,3	325	796	1.372
<b>Total</b>	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

**Tableau I – 2/ Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine [7]**

Métal	Formes toxiques	Mode d'atteinte	Effets toxiques
Pb	Inorganique (dissous) Organique (tetrae- thyl Pb)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par contact avec la peau. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique (méthylmercure)	Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments. Passage via la barrière placentaire.	affection du système nerveux central (retard mental, surdité, c�citt�,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques, ...). Effets sur le rein.
As	Inorganique: As(III) ou As(V) Organique	Consommation d'eau contenant de fortes teneurs.	Cause l'arsenicisme qui est l'effet de l'intoxication par l'arsenic sur une longue période. Cause aussi les cancers de la peau, de la vessie et des poumons.
Cr	Cr (VI) (très toxique), Cr (III)	Inhalation  Exposition de la peau	Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoires, effets sur l'estomac et le sang. Réponse allergique (asthme, dermatite, eczéma) suite à l'exposition de la peau
Cu	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion  inhalation	Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ;« fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête. conjonctivites et rhinites atrophiques.
Co	forme métallique	inhalation (forte dose)  longue exposition (faible dose)	Irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire ; Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire.
Zn	sels solubles	Ingestion  inhalation	irritations des muqueuses gastro-intestinales ; irritations des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale, fièvre du fondeur.

**I-2/ Définition des métaux lourds :**

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) [8].

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5\text{kg.dm}^{-3}$  [9], parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le fer (Fr), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le platine (Pt).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I-3), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

**Tableau I-3/ Classification périodique des éléments [10].**

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

**I-2-1/ / Le cadmium :****I-2-1-a/ Généralités sur le cadmium :**

Le cadmium est un élément naturel, présent dans certains minerais (notamment le zinc) sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle, jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisées dans nombreuses activités industrielles. Dans les activités industrielles, le cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries (en déclin), mais aussi pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments.

La contamination des eaux et les sols en cadmium peuvent résulter de l'activité minière ou d'usines métallurgiques. En agriculture, l'apport de cadmium dans les sols cultivés est essentiellement lié aux apports d'engrais minéraux de type superphosphate et un peu à l'épandage des déchets urbains [11].

I-2-1-b / Propriétés physiques et chimiques [12] :

Cadmium	
<p><u>Argent</u> ← Cadmium → <u>Indium</u></p> <p style="text-align: center;"><b>Cd</b> 48</p> <p style="text-align: center;"><u>Tableau complet</u> · <u>Tableau étendu</u></p>	
Informations générales	
<u>Nom</u> , symbole, <u>numéro</u>	Cadmium, Cd, 48
<u>Série chimique</u>	<u>métal de transition</u>
<u>Groupe</u> , <u>période</u> , <u>bloc</u>	<u>12</u> , <u>5</u> , <u>d</u>
<u>Masse volumique</u>	8,69 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C) <sup>1</sup>
<u>Dureté</u>	2
<u>Couleur</u>	gris argenté métallique
<u>No CAS</u>	<u>7440-43-9</u> <sup>2</sup>
<u>No EINECS</u>	<u>231-152-8</u>
Propriétés atomiques	

<u>Masse atomique</u>	$112,414 \pm 0,004 \text{ u}^1$
<u>Rayon atomique (calc)</u>	155 pm (161 pm)
<u>Rayon de covalence</u>	$144 \pm 9 \text{ pm}^3$
<u>Rayon de van der Waals</u>	158 pm
<u>Configuration électronique</u>	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
<u>Electrons par niveau d'énergie</u>	2, 8, 18, 18, 2
<u>Etat(s) d'oxydation</u>	2
<u>Oxyde</u>	base faible
<u>Structure cristalline</u>	<u>hexagonal</u>

### Propriétés physiques

<u>Etat ordinaire</u>	solide
<u>Point de fusion</u>	$321,07 \text{ }^\circ\text{C}^1$
<u>Point d'ébullition</u>	$767 \text{ }^\circ\text{C}^1$
<u>Energie de fusion</u>	$6,192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<u>Energie de vaporisation</u>	$99,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} (1 \text{ atm}, 767 \text{ }^\circ\text{C})^1$
<u>Volume molaire</u>	$13,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<u>Pression de vapeur</u>	14,8 Pa
<u>Vitesse du son</u>	$2\,310 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$

**I-2-1-c/ Principaux composés constituons par le cadmium :**

- **Le cadmium**

Est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Sa teneur dans la croûte terrestre est d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre. L'oxyde de cadmium obtenu au cours de la calcination des minerais de zinc est réduit par chauffage en présence de carbone en cadmium élémentaire qu'on sépare par distillation ou par un procédé électrolytique.

- **Le chlorure de cadmium (CdCl<sub>2</sub>)**

Est produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un des composés (oxyde, carbonate, sulfure, hydroxyde de cadmium) dans de l'acide chlorhydrique, suivie d'une évaporation. L'hydrate ainsi formé est ensuite traité pour obtenir du chlorure de cadmium anhydre.

- **L'oxyde de cadmium (CdO)**

Est produit par réaction de la vapeur de cadmium avec l'air. Des particules plus ou moins fines sont produites en fonction du rapport air/vapeur de cadmium. L'oxyde de cadmium peut également être obtenu par décomposition thermique du nitrate ou du carbonate de cadmium ou par oxydation du cadmium fondu par un agent oxydant.

- **Le sulfate de cadmium anhydre (CdSO<sub>4</sub>)**

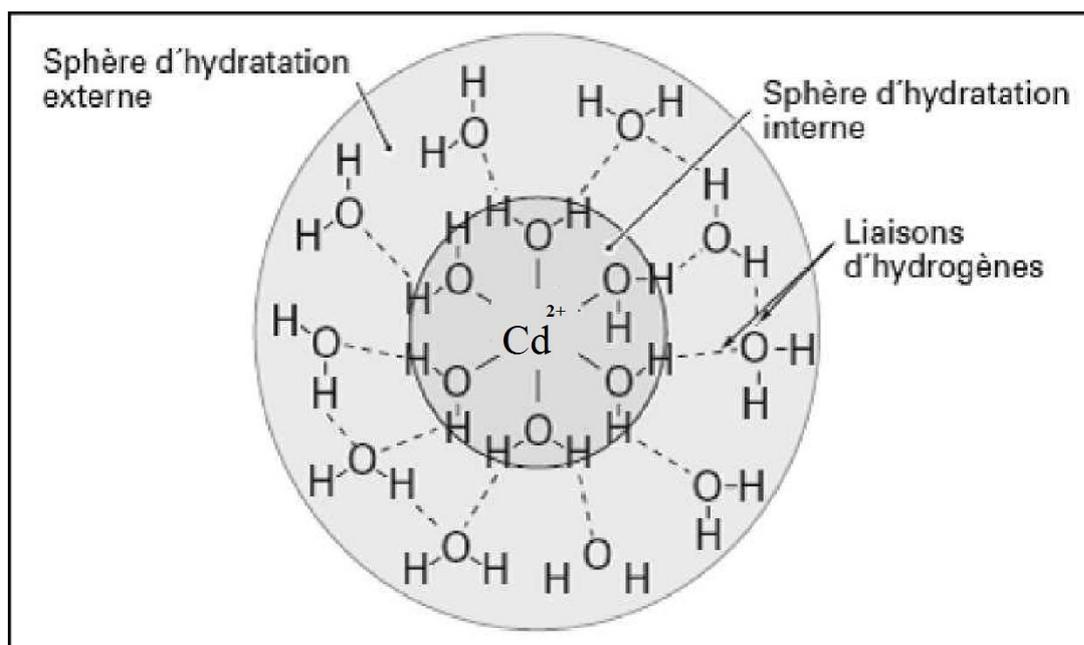
Est préparé par oxydation du sulfure à température élevée ou par action du sulfate de diméthyle sur un composé de cadmium (nitrate, oxyde, ou carbonate). Il peut également être produit par fusion de cadmium en présence de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium.

- **Le sulfure de cadmium (CdS)**

Peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800 °C, ou en chauffant un mélange de cadmium ou d'oxyde de cadmium avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium. Le sulfure de cadmium peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique [13].

**I-2-1-d / Hydrolyse des métaux :**

En milieu aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il se trouve que l'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique: une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation. Par ailleurs, la cohésion entre les deux sphères est assurée par des liaisons hydrogène [9]. La figure suivante schématise l'exemple du cation métallique  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'eau.



**Figure I-1/** Représentation schématique du cation métallique  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation interne et externe [9].

**I-2-1-e / Complexes métalliques en solution aqueuse :**

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ..., les ions

bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [14].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont décrites par la constante de formation  $K_{MeL}$ , elle-même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{MeL} = (MeL^+) / (Me^{2+})(L^-) \quad (2)$$

Cette constante de formation, donnée dans la plupart des cas par la littérature [15] est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand.

Selon Tombac et al. (2004) deux sortes de complexes sont à distinguer :

- le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal
- le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

### **I-2-1-f / Comportement du cadmium dans l'environnement :**

Le cadmium dans l'environnement n'est presque jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique (+2). Les principaux composés du cadmium sont : l'oxyde de cadmium CdO, le chlorure de cadmium CdCl<sub>2</sub> et le sulfure de cadmium CdS. Le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus ou moins solubles (la solubilité dépendant du contre-ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Le cadmium est assez mobile dans les sols, sa mobilité est essentiellement fonction du pH du sol, et il existe sous forme soluble dans l'eau du sol : CdCl<sub>2</sub>, Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou sous forme de complexes insolubles inorganiques ou organiques avec les constituants du sol [16].

**I-2-1-g / Toxicité de cadmium :**

Le Cadmium est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes, les principales sources de contamination en cadmium proviennent des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage de boues de stations de traitement d'eaux usées.

Le cadmium est un élément-trace qui circule en permanence dans l'environnement. Il ne se dégrade pas, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité dans les différents milieux.

D'une manière générale, la teneur en cadmium dans le sol est très inférieure à 1mg/Kg (1ppm), cependant, il est stable au contact de l'air, car il se recouvre d'une couche d'oxyde, sa concentration normale dans l'air est de  $0,001\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En milieu aquatique, il peut être remobilisé à partir des sédiments sous l'action d'agents complexant, sa concentration dans l'eau est de  $1\mu\text{g}/\text{l}$ .

Le cadmium est également toxique pour l'homme dont la principale voie de contamination est l'ingestion. L'exposition à des doses même faibles pourrait avoir des conséquences importantes pour la santé, en affectant les reins, les os, les poumons et le système respiratoire [17].

**I-3/ Techniques d'élimination des métaux lourds :**

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

Dès les années 70, les techniques de récupération des métaux en solution ont pris un essor important par suite de la parution des premiers textes réglementaires. Peter et Ku (1985), Tels (1987), Crine et al. (1988), Lankford (1990), Verma et al (1993) ainsi que Peter

et Shem, (1993) ont recensé et analysé ces diverses techniques regroupées en quatre grands domaines :

- Les procédés de transfert liquide - solide ;
- Les procédés de transfert liquide - liquide ;
- Les procédés de transfert membranaire ;
- Les procédés biologiques [18].

### **I-3-1/Supports naturels**

Les scientifiques ont récemment constaté que plusieurs matières biologiques peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds du sol et des eaux pollués.

Cette technologie a une raison significative quand les contaminants de métaux lourds existent aux concentrations de trace.

### **I-3-2/ Plantes médicinales**

Une plante est dite médicinale lorsqu'elle est inscrite à la pharmacopée et que son usage est exclusivement médicinal.

C'est-à-dire qu'elles sont présentées pour leurs propriétés préventives ou curatives à l'égard des maladies humaines ou animales [19].

Ce sont des plantes utilisées en médecine traditionnelle dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses.

Leur action provient de leurs composés chimiques (métabolites primaires ou secondaires) ou de la synergie entre les différents composés présents [20].

### **I-3-3/ Généralités sur le phénomène d'adsorption :**

#### **I-3-3-A/ Définition :**

L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide. La désorption est le phénomène inverse.

Le terme « surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [21]. C'est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

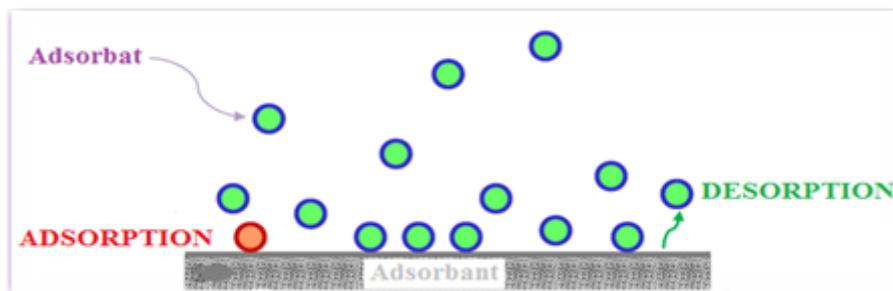


Figure I-2 : Schéma général du phénomène d'adsorption.

### I-3-3-B/ 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 : adsorption physique et adsorption chimique.

#### ❖ Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [22].

#### ❖ Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimie-sorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible; les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal. mole<sup>-1</sup>.

Le (tableau I-1) regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [23].

**Tableau I-4/ Différences principales entre les deux types d'adsorption [24].**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6\text{Kcal/mole}$	$>10\text{Kcal/mole}$
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

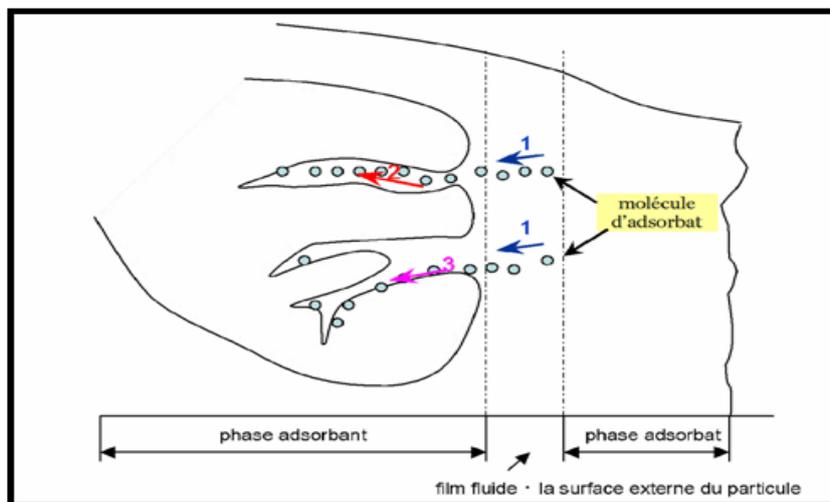
**I-3-3-C / Mécanisme et cinétique d'adsorption :**

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure I-3) dont une ou plusieurs étapes peuvent être déterminantes de la cinétique globale du processus :

(1) -Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules de l'adsorbant.

(2) -Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

(3) -Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Adsorption proprement dite [25].



**Figure I-3** : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

### I-3-3-D / Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant dépend de nombreux facteurs, qui sont présentés dans les points suivants :

1. La surface spécifique,
2. Nature de l'adsorbat et l'adsorbant,
3. polarité entre adsorbant-adsorbat
4. température de milieu de contact.

#### ❖ La surface spécifique :

Elle s'étend de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  à plus de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , c'est à dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface.

A titre d'exemple : les adsorbants naturels (argiles, zéolites....) ont une surface spécifique de l'ordre  $50$  à  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . [26]

#### ❖ La nature de l'adsorbat :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la surface de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale de l'adsorbat, plus la solubilité d'adsorbat est grande, plus la difficulté de sa capture à la surface de l'adsorbant est grande. De plus, l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique, qui va être développée. Cependant, si les

dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait qu'en surface externe.

❖ **Polarité :**

En règle générale, les solides de nature polaire, telle que l'alumine et le silica-gel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire telle que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires [23].

❖ **La température :**

La température est un facteur très important, elle influe sur le degré de déplacement des particules, plus la température est faible et plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre l'augmentation abaisse le taux de saturation [27].

**I-3-3-E Isotherme d'adsorption :**

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la quantité de la substance fixée sur la surface du solide adsorbant à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ), à une température donnée. Il s'agit de relation non cinétique  $Q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et celle à l'équilibre  $C_e$  du soluté. la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante [28]:

$$Q_e = X/m = (C_0 - C_e) V/m \quad (3)$$

avec :

$Q_e$  : quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$V$ : volume de la solution (l) ;

$m$ : masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

❖ **Classification des isothermes :**

La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [29].

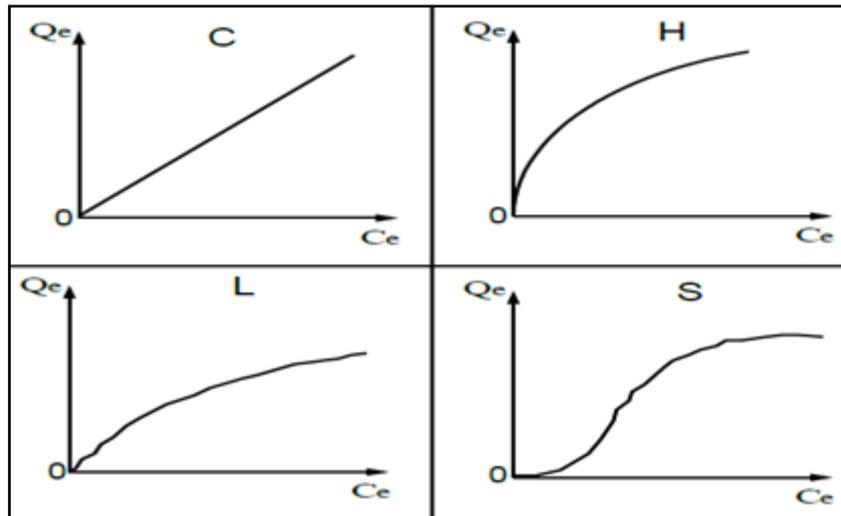
Selon Giles et al. on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoidale), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 3 présente cette classification.

- **Classe du type(S)** : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

- **Classe du type (L)** : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

- **Classe du type (H)** : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimi-sorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté s'agglomère en micelles.

- **Classe du type (C)** : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes »



**Figure I-4/** classification des courbes d'adsorption sol/liq selon Giles et al. [30]

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

#### ❖ Modélisation d'isotherme :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

#### Modèle de Freundlich :

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- ✓ La quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- ✓ Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

C'est le modèle d'adsorption linéaire le plus utilisé. L'équation de Freundlich est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales, la quantité adsorbée et la concentration en solution sont liées par la relation (Zhou et al, 1998) :

$$Q = K_F * C^{1/n} \quad (4)$$

$K_F, n$  : représentent les constantes de Freundlich.

Les paramètres  $K_F$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log(Q) = \log(K_F) + 1/n \cdot \log(C_e) \quad (5)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$  ; l'isotherme linéaire de type C.
- $1/n > 1$  ; l'isotherme concave de type S.
- $1/n < 1$  ; l'isotherme convexe de type L.
- $1/n \ll 1$  ; l'isotherme de type H.

#### Modèle d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple représentant la formation d'une couche unique, il représente de façon satisfaisante les isothermes de type I dans le cas de l'adsorption des gaz.

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont les suivantes (Langmuir, 1915):

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites localisés.
- ✓ Une seule molécule peut s'adsorber par site.
- ✓ Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées et leur voisines sont négligées.

Il peut être représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = (Q_{\max} * K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (6)$$

Avec :

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir.

$Q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$1/Q_e = [(1/Q_{\max} * K_L) \cdot 1/C_e + (1/Q_{\max})] \quad (7)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $(1/Q_{\max} \cdot K_L)$  et l'ordonnée à l'origine  $1/Q_{\max}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre:  $K_L$  et  $Q_{\max}$ .

La viabilité de l'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  :

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (8)$$

- ✿ Si  $R_L > 1$  : les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- ✿ Si  $R_L < 1$  : les conditions de l'adsorption sont favorables.
- ✿ Si  $R_L = 0$  : l'adsorption est irréversible.

## *CHAPITRE II*

### *PROCEDURE EXPERIMENTALE*

Dans ce chapitre, nous avons présentés les procédures expérimentales suivies pour la préparation des supports et des solutions ainsi que les méthodes d'Analyse.

**II-1/ les supports :****Tableau II-1 : supports utilisés aux tests**

<b>Nom Arabe</b>	<b>Nom français</b>	<b>Nom scientifique</b>	<b>symbole</b>
tgouft	Aurone	Artémisia campestris	S2
Sanouge	Nigelle	Nigella arvensis	S3
changoura	Ivette	Ajuga iva	S4
gtaf	atriplex	Atriplex halimus	S5
halfa	Alfa	Stipa tenacissima	S9
Chihh	Armoise blanche	Artémisia herba-alba	S10

Cette étude repose sur la proposition des supports préparés au laboratoire, pour faire un test de l'efficacité de rétention du cadmium.

Le protocole de préparation est comme suit

- Les supports ont été préalablement lavés avec de l'eau dés ionisée jusqu'à pH neutre
- Séchage dans une étuve pendant 8H à 100C<sup>0</sup>

**II-2/ Les solutions :**

Les solutions de concentrations de 3ppm du cadmium ont été préparées à partir de l'oxyde de cadmium (CdO), Le pH de la solution est ajusté avec l'acide HCL et la soude NaoH.

La préparation des solutions étalons du cadmium à partir du 0.5, 1, 2(ppm) a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant la lecture des concentration après les tests de rétention.

**II-3/ Méthodologie et détermination des concentrations du cadmium :**

- Préparation d'une suspension support-solution d'un rapport solide / liquide de 0.1g/50ml
- Mise sous agitation à la température ambiante avec une vitesse d'agitation
- Séparation par filtration avec un dispositif de filtration sous vide
- Analyse du filtrat par absorption Atomique
- Détermination du rendement de rétention du cadmium par le support

**II-4/ Méthodes d'analyse :****II-4-1/ la spectrométrie d'absorption Atomique :****II-4-1-A/ Principe :**

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

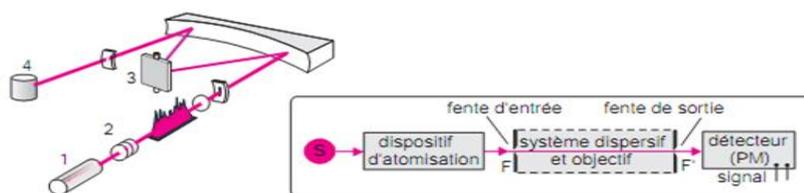
Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

- Eléments prédominants, tel que le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que l'on trouve dans les eaux à des concentrations largement supérieures aux limites de détection de la méthode par absorption atomique
- Eléments à l'état de traces, tels que le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le strontium [50].

**II-4-1-b/ Appareillage :**



**Figure II-1 : Spectromètre d’Absorption Atomique**



**Figure II-2 : les Différents éléments du Spectromètre d’Absorption Atomique**

Différents éléments d'un spectrophotomètre d'AA :

- une source lumineuse ( $\lambda$  caractéristique de l'élément à doser)
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source
- (2) un atomiseur (production d'un nuage d'atomes à l'état fondamental)
- (3) un monochromateur (fixé sur  $\lambda$ ) ou un polychromateur
- (4) un détecteur

### **II-5/ Dispositif de filtration sous vide:**

#### **II-5-1/ principe :**

La trompe à eau, par son appel d'air, crée une dépression dans l'erenmeyer. Le mélange à filtrer est alors aspiré au travers du papier filtre.



**Figure II-3 : Dispositif de Filtration sous vide**

**II-6/ Agitateur de type Bain marie****II-6-1/ Principe :**

L'agitation avec un bain marie permet de faire des expériences à des vitesses d'agitation et des températures imposés.



**Figure II-4 : Dispositif d'agitation (Bain Marie)**

## *CHAPITRE III*

### *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

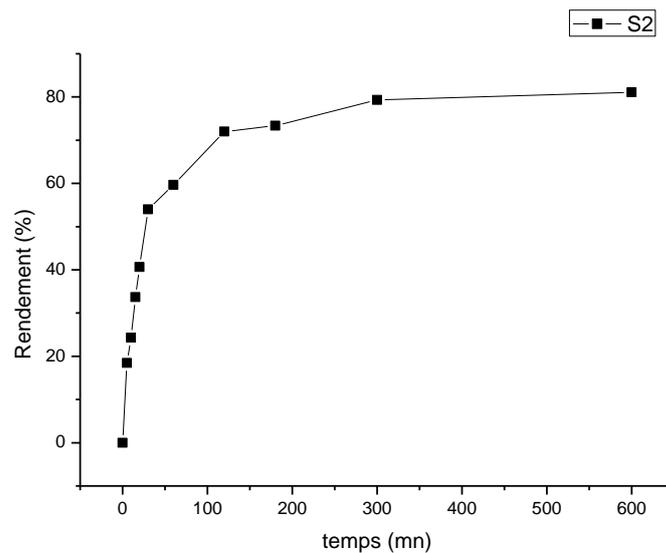
### III-1/ Etude de l'effet de quelques paramètres sur la rétention du cadmium

En premier l'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité de rétention est entamée, en comparaison par des études déjà réalisées sur l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par un type de sous produit agricole [32], [33], nous avons considérés les conditions suivantes.

- une concentration initiale du cadmium de 3ppm
- Une vitesse moyenne d'agitation de 200tr/min
- Un rapport de 0.1g du support/ 50ml de solution
- Une solution de pH égal à environ 6
- Température ambiante de la solution

#### III-1-1/ Effet du temps de contact

La détermination du temps d'équilibre est nécessaire pour cette étude de rétention.



**Figure III-01/** Effet du temps de contact sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>2</sub>.

Quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du métal au voisinage de leur surface.

Une vitesse d'agitation très élevés fournit une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formés entre les ions métalliques et la surface absorbante [34].

Pour calculer le Rendement de rétention du cadmium nous avons utilisés l'expression suivante

$$R(\%) = (C_0 - C_t) \times 100 / C_0 \quad (5)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale du cadmium (mg/l).

$C_t$  : concentration restante du cadmium à l'instant t (mg/l).

La figure ci-dessus (figure01), représente l'évolution du rendement de rétention du cadmium par le support S2 en fonction du temps d'agitation.

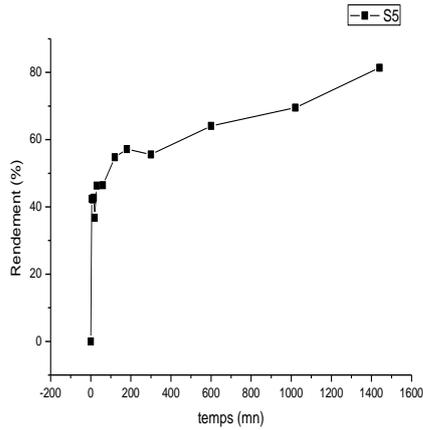
Cette évolution met en évidence deux parties :

- La première partie consiste en une adsorption rapide au bout de 120minutes (2H), cette phase correspond à un transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide (surface du support).

Ce phénomène constaté au bout des premières minutes de la réaction, peut être interprété par la disponibilité des sites actifs à la surface du support en grand nombre par rapport à celui au cours d'un certain temps.

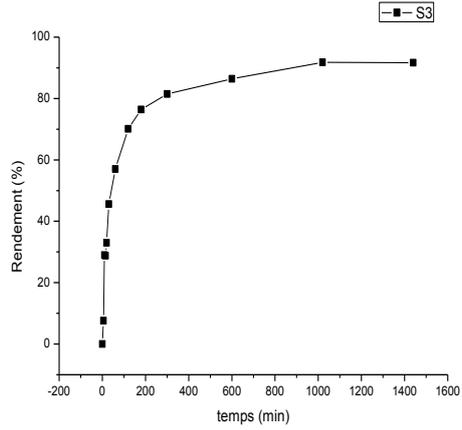
- La deuxième partie est plus lente, cette phase correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Le rendement d'élimination du cadmium par le support S<sub>2</sub> est de 81.06 %.



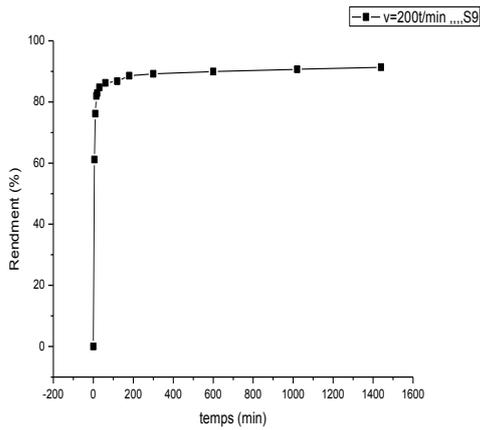
**Figure III-02/** Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>5</sub>.

$t_{\text{éq}} = 120\text{mn}$   
 $R_{\text{max}} = 81.66\%$



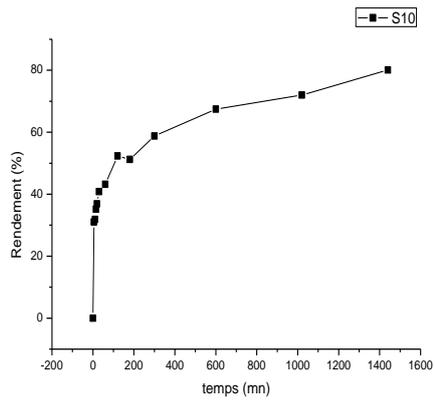
**Figure III-03/** Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>3</sub>.

$t_{\text{éq}} = 120\text{mn}$   
 $R_{\text{max}} = 91.66\%$



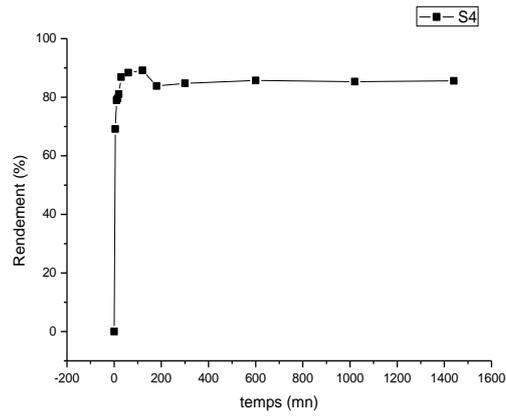
**Figure III-04/** Effet du temps de contact rétention du cadmium par le Support S<sub>9</sub>

$t_{\text{éq}} = 20\text{mn}$   
 $R_{\text{max}} = 91.38\%$

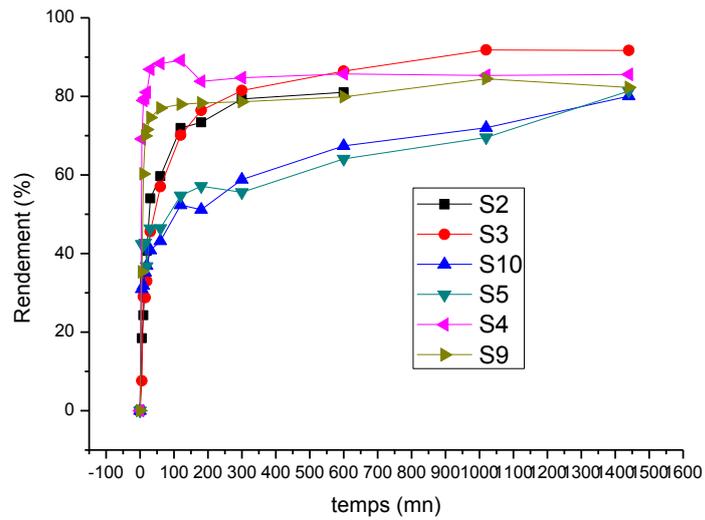


**Figure III-05/** Effet du temps de contact Sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>10</sub>

$t_{\text{éq}} = 180\text{mn}$   
 $R_{\text{max}} = 80.06\%$



**Figure III-06/** Effet du temps de contact sur la rétention  
Du cadmium par le Support S4.  
t<sub>eq</sub> = 20mn  
R<sub>max</sub> = 93.48%



**Figure III-07/** Effet du temps de contact sur la rétention du cadmium par les Supports.

L'évolution de la rétention du Cadmium par les supports utilisés au laboratoire est représentée par la figure07.

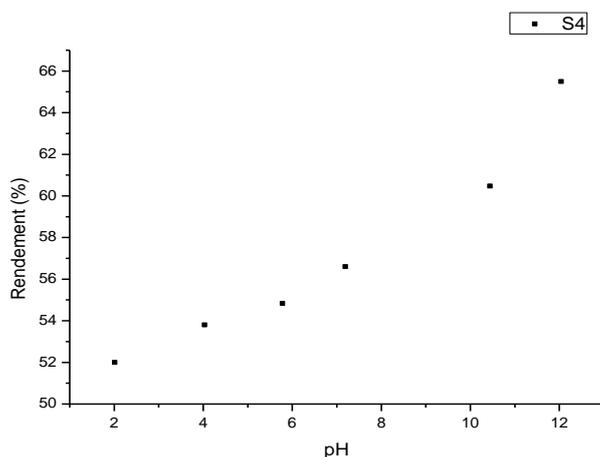
En termes de classement par ordre décroissant du rendement de rétention du cadmium, nous avons respectivement le S4, S3, S9, S2.

### III-1-3/ Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

D'autant plus que la capacité de fixation du polluant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant.

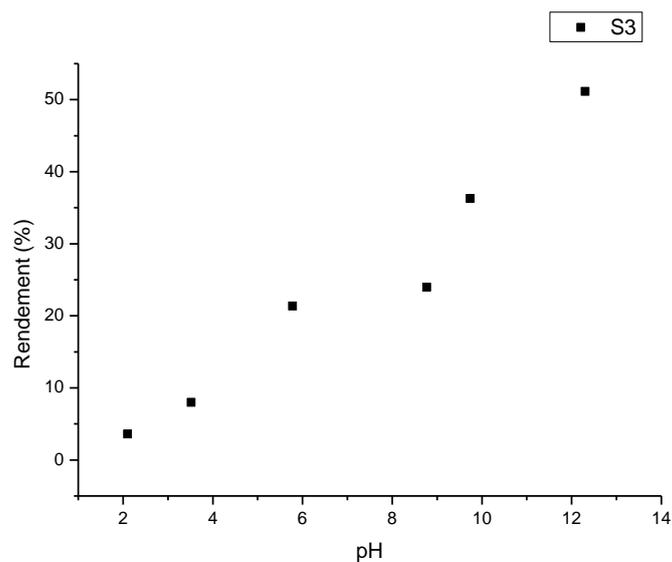
Des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires et au temps d'équilibre. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide nitrique ou de la soude.



**Figure III-08/** Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le S4.

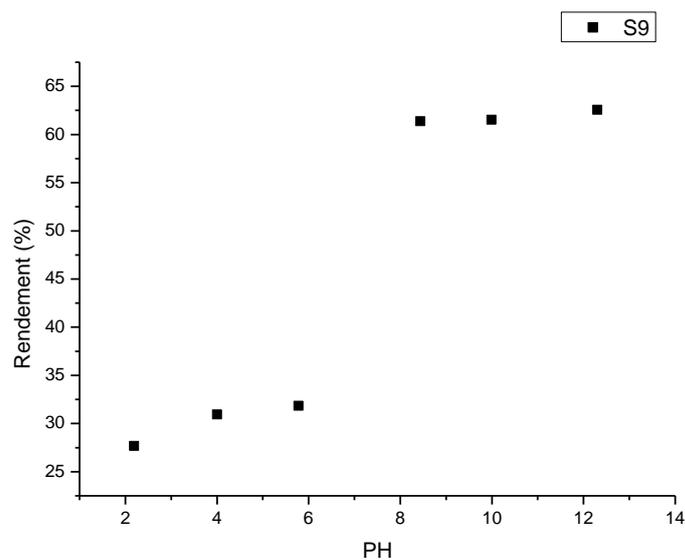
Le taux d'élimination du cadmium par le support S4 augmente légèrement avec l'augmentation du pH.

Nous notons une hausse légère du taux d'adsorption dans la gamme du pH étudié (2 à 12) respectivement (52 à 72.16%)



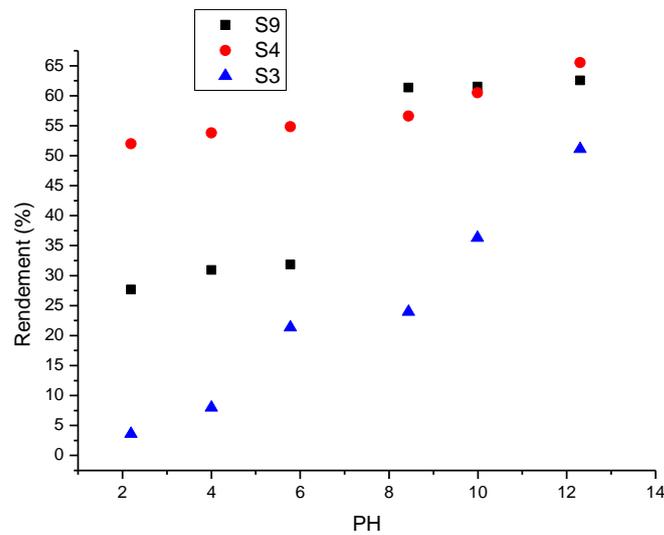
**Figure III-09/** Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le S3.

Nous constatons une hausse du taux d'adsorption dans la gamme du pH étudié (2, 6,12) respectivement (3.6%,21.37%,51.13%).



**Figure III-10/** Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par le S9.

Nous constatons sur cette figure que les plus faibles taux d'adsorption sont obtenus avec des  $\text{pH} \leq 6$ , alors que pour un  $\text{pH} \geq 8$ , nous avons des taux très importants.



**Figure III-11/Effet du pH sur le rendement de rétention du cadmium par les supports (S9, S4, S3).**

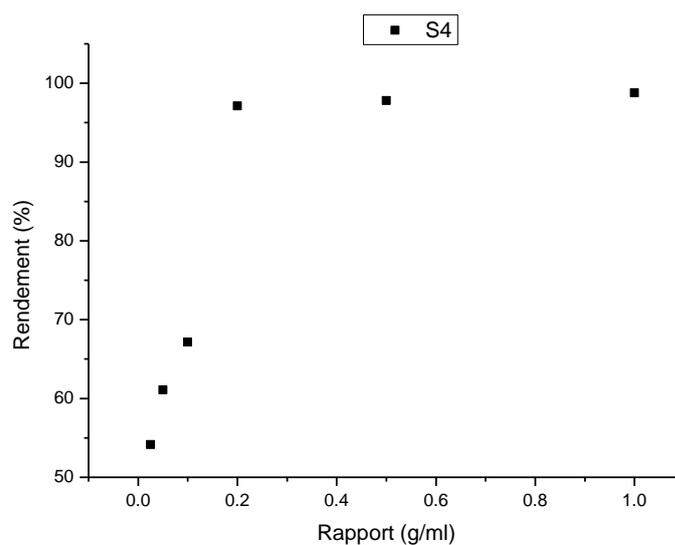
Sur cette figure nous déduisons que la disponibilité des sites actifs destinés à fixer le cadmium dépend du pH.

Pour un  $\text{pH} \leq 6$ , la fixation du cadmium par le S9 et S3 est faible par contre nous constatons une amélioration de la fixation pour un  $\text{pH} \geq 6$ .

Alors pour le S4, le pH n'a pas un effet considérable sur la rétention du cadmium

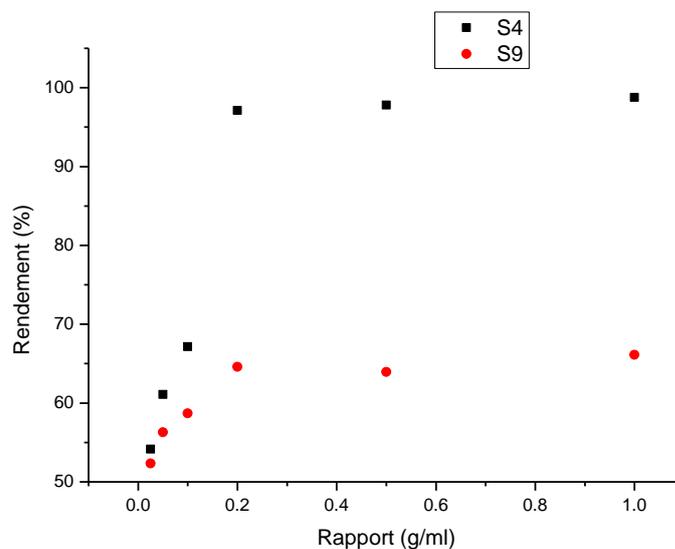
### III-1-3/ Influence du rapport de masse

Le rapport de masse (g du support/50ml de solution) est un facteur à prendre en compte dans ce processus d'adsorption puisqu'il agit sur la disponibilité des sites actifs capable de fixer le polluant.



**Figure III-12**/Effet du rapport de masse du support S4 sur le rendement de rétention.

Nous constatons sur cette figure que le Rendement d'élimination augmente en fonction de l'augmentation du rapport de masse du support.



**Figure III-13**/Effet du rapport massique du support S4, S9 sur le rendement de rétention.

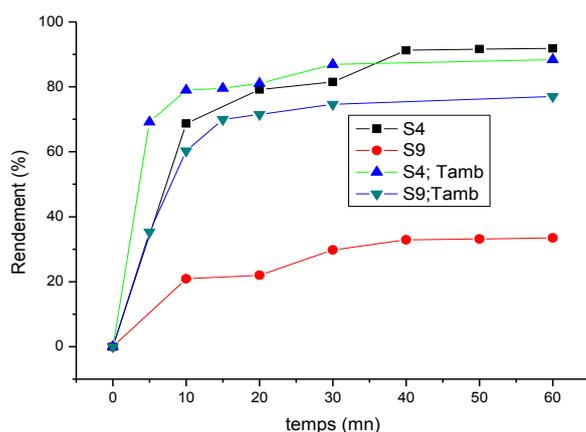
L'augmentation du rapport de masse du support influe sur le rendement de rétention.

### III-1-4/ Influence de la température

Il est nécessaire de connaître l'effet de la température sur le rendement de rétention, c'est ainsi que nous avons réalisées des expériences sous une température contrôlée.

En utilisant un bain marie avec une agitation moyenne et horizontale, des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires (rapport de masse, pH)

- T=40C<sup>0</sup>



**Figure III-14** / Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>4</sub> et S<sub>9</sub>.

Nous pouvons conclure de cette figure que le passage de la température ambiante vers 40C<sup>0</sup> pour le support S<sub>4</sub> n'a pas changée vraiment l'allure.

Alors que l'augmentation de la température dans le cas du support S<sub>9</sub> a abaissé les caractéristiques de rétention du support.

○ T=60C<sup>0</sup>

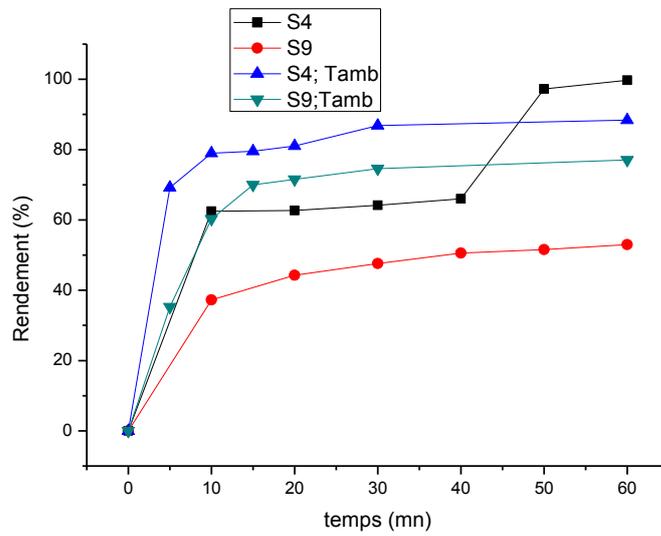


Figure III-15 / Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>4</sub> et S<sub>9</sub>.

Nous constatons sur la figure ci-dessus que l'augmentation de la température a amélioré les performances de rétention du support S<sub>4</sub>, contrairement au cas du support S<sub>9</sub> où la rétention du cadmium a diminué.

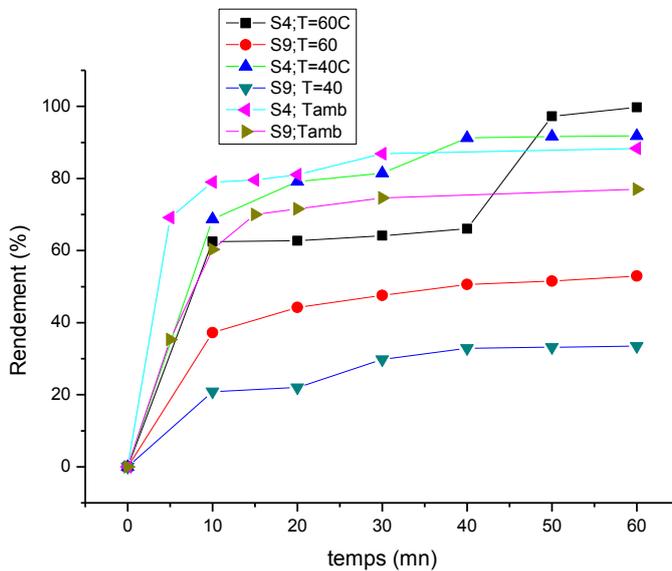


Figure III-16 / Effet de la température sur la rétention du cadmium par le Support S<sub>4</sub> et S<sub>9</sub>.

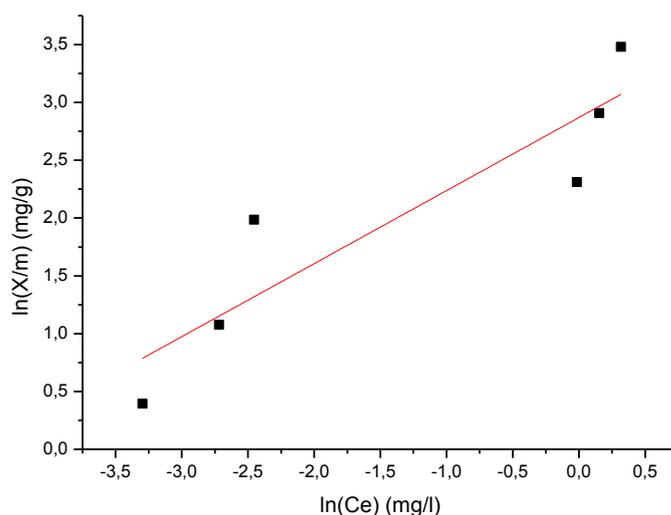
Sur cette figure, nous remarquons que le support S<sub>4</sub> a présenté les meilleures performances de rétention sous une température ambiante.

**III-2/ Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature d'adsorption.

Pour identifier l'isotherme du support S<sub>4</sub>, nous avons rassemblés les résultats sur des équations dont les expressions testées sont présentés sur le tableau ci-dessus.

**III-2-1/ Modèle de FRENDLICH**



**Figure III-17/ Isotherme d'adsorption de FRENDLICH sur le support S4**

Forme linéaire	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>1/n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Y=0.246+0.63161X	1.2221	1.33	0.79399

III-2-2Modèle de LANGMIUR

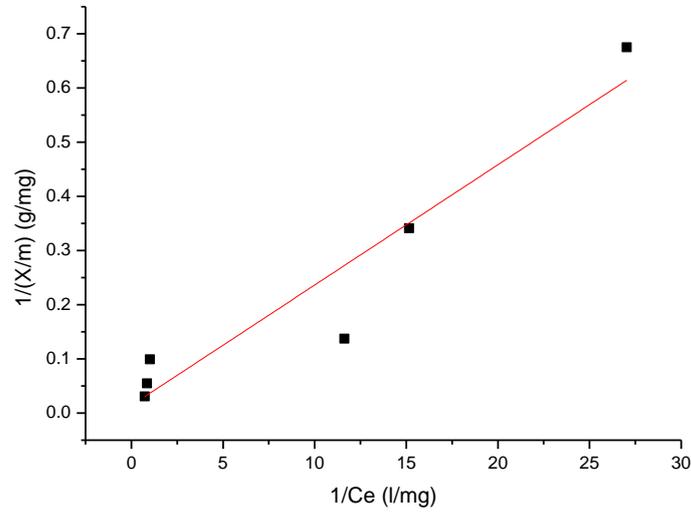


Figure III-18/Isotherme d'adsorption de LANGMIUR sur le support S4

Forme linéaire	$q_m$	$b$	$R_L$	$R^2$
$Y=0.1417+0.2221X$	7.05	0.63	0.34	0.89222

On a le  $R_L$  inferieur la 1.

Donc la condition de l'adsorption est favorable .

## *CONCLUSION GENERALE*

### Conclusion :

Le but de ce travail a consisté, à tester la capacité d'adsorption d'un nouveau matériau à base des plantes médicinales vis-à-vis du cadmium.

Dans la première partie de ce travail, nous avons préparés des supports adsorbants: plantes médicinales selon des conditions bien déterminées.

La deuxième est consacrée à l'étude du comportement des matrices synthétisées vis-à-vis des ions du  $Cd^{2+}$  susceptibles de polluer les eaux.

Quant aux tests d'adsorption, un certain nombre d'informations collecté à l'issue de cette étude nous permet de conclure que :

- ✓ L'évolution de la rétention du cadmium met en évidence deux parties ; le premier est rapide par contre la deuxième est lente.
- ✓ L'adsorption du cadmium dépend de l'agitation et du pH du milieu, la concentration initiale, la température et le rapport Matrice / volume de solution.
- ✓ Pour les adsorbants, l'équilibre est atteint après 120min avec le maximum de la quantité adsorbée.
- ✓ le support  $S_4$  a présenté les meilleures performances de rétention sous une température ambiante (93.48%).

L'étude des isothermes d'équilibre d'adsorption par les équations de FRENDLICH et LANGMIUR a permis de faire l'identification de l'adsorption.

- ✓ L'identification de l'adsorption par la linéarisation de LANGMIUR a permis de faire la lecture des constantes de LANGMIUR et de conclure que l'adsorption du cadmium est favorable.

## *Références Bibliographiques*

### Références Bibliographiques

[1] : Gérard Miquel.M (Sénateur), Les effets des Métaux Lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Session ordinaire de 2000-2001 N° 261, SENAT.

[2] : Thi My Dung Huynh, Impacts des Métaux Lourds sur L'interaction Plante/Ver de terre/Microflores tellurique, Thèse de doctorat (2009), Université Pris Est.

[3] : Viala A, Elément de toxicologie, Editeur Lavoisier, (1998).

[4] : F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson. (1994).

[5] : Laffont. L, Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées, Thèse de doctorat (2009), Université de Toulouse.

[6]: Nriagu J. O. & Pacyna J. M, Quantitative assessment of worlwide contamination of air, water and soils by trace elements. Nature, 333 (1988).

[7][30]: Ferhat. M, CO- adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique .Thèse magister en Chimie de L'environnement. Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012, p4,p7.

[8] : Le Coarer. J, (2003), Chimie le minimum à savoir, EDP Sciences.

[9] : Andrés. Y, Faure Brasquent. C, Gérante. C, & Le Cloirec. P, Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, Techniques de l'ingénieur (M 8000), (2007), PP. 1-14.

[10]: S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663–675.

[11]: Mehello. A, Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions, Chimie Analytique et Environnement, université badji mokhtar annaba, 2014/2015, p13.

[12] : David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., Relié, 2804 p.

[13] : Pichard A. (2004) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Version n° 2-1.

[14]: Fouillac and A. Criaud (1984). «Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical revaluation of stability constants». *Geochemical Journal*, 18: 297-303.

[15]: Ringbom (1967), *Les complexes en chimie analytique*. Paris, 369.

[16] : Atteia O. (2005) *Chimie et pollutions des eaux souterraines*, Edi: Tec et Doc, Paris.

[17] : fatima zahra. ch, *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*, Chimie et Environnement, thèse de doctorat, p17

[18] : F. Mourad, *CO- adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique*. Thèse magister en Chimie de L'environnement. Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012, p7

[19] SANAGO R., *Le rôle des plantes médicinales en médecine traditionnelle*. Université Bamako(Mali): 53. 2006.

- [20] : Sarni-Manchado p, Veronique C, Les poly phénols en agroalimentaires. Collection sciences et techniques agroalimentaires, édition TEC et DOC, Paris (France):p398, 2006.
- [21] : M.Jelly, Lurgi «le charbon actif en grains dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa génération», information chimie N°166 mai 1997.
- [22] : S.Arris, Chebira, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [23] : Boucifassia « Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine sur un charbon actif en poudre ». Mémoire de magister, USTHB, 2009, p 10
- [24] : C.Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.
- [25] : R. Hafidi, S. Mansour «Cinétiques d'adsorption sur charbon actif de quelques composés organiques présent dans l'eau», PFE, USTHB, 1990
- [26] : H .Chebahi, S.Siameur «Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures, traitement par charbon actif», PFE, USTHB, 1998
- [27] : F. Hamici, A. Boukhalouf , Récupération de l'indium par procédé d'adsorption sur charbon actifs , PFE, USTHB ; 2000
- [28] : C. Caramalău, L. Bulgariu, M. Macoveanu Chem. Bull. "politehnica" Univ. (Timisoara) Volume 54(68), 1, 2009.
- [29]: C. L. Mantel et M. C. Graw Hill., Adsorption, New York (1951).

[31]: Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 141 (2007) 77–85.

[32]: M.L.SEKIRIFA, M.HADJ-MAHAMMED, ETUDE COMPARATIVE DE LA CAPACITE ADSORBANTE D'UN CHARBON ACTIF ISSU DE NOYEAUX DE DATTES ET UN CHARBON ACTIF COMMERCIAL, Sciences & Technologie B – N°23, juin (2005), pp. 55-59.

[33]: M. Bencheikh Lehocine, S. Arris, A.-H. Meniai, M. Morcellet, B. Martel, and A. Mansri, Study and Identification of Retention Process of Heavy Metals by Adsorption on Agricultural Byproducts, Eng. Life. Sci. 3 (2003), 351-361.