REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET



présenté à

L'UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option: CHIMIE DES MATERIAUX POUR L'ENVIRONNEMENT



M: ALALI KOUIDER

Soutenu à Tiaret le : / / 2004 devant le jury :

Président:

BOUAZA Amar Maître de conférence Université de Tiaret

Examinateurs:

OUAFAI Aissa Chargé de cours Université de Tiaret GOURCHALA Freiha Chargé de cours Université de Tiaret MAATOUG Mohamed Chargé de cours Université de Tiaret

Rapporteur:

CHAIB Messaoud Maître de conférences Université de Tiaret

Dédicace

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis

A ma lumière

REMERCIEMENTS

J'exprime ma respectueuse gratitude à mon directeur de mémoire Dr M.CHAÎB maître de conférences et directeur du laboratoire de chimie et environnement à l'université de Tiaret, ainsi que tous mes collègue au laboratoire messieurs: B.H.El hadj, C. El hadj, B.Daho et mes demoiselles; S.miloudi, M. Henny, F. Hatab, S.Coukhou.

Je tiens à remercier vivement Mr Dr B. AMER maître de conférence à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciement vont également à M^{me} Gourchala, messieurs A.Ouafaî, M.Maâtoug, chargés de cours, à l'université de Tiaret pour avoir accepter de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier vivement tous le personnel du laboratoire de chimie fine et catalyse spécialement messieurs : le professeur A. Choukchou –Braham dirrecteurdu laboratoire et O.Abderahim maître assistant à l'université de Tlemcen.

Que messieurs: A.Djaafri, A.Rachedi, M.Kaîd, A. Iddou, A.Rahmouni M.Makhloufia, , O.Benali, O.Abderahim, M.Larid, H.Benkhaled trouvent mes vifs remerciements pour leur aide scientifique et morale.

Ainsi que tout le personnel du service des laboratoires au centre universitaire Dr Moulay Tahar de Saïda, la ou j'ai réalisé ce travail.

RESUME

Nous avons visé dans notre recherche la dépollution du milieu hydrique des métaux lourds toxiques (Plomb et zinc) par ce qu'ont appelle énergie renouvelable « la canne de Provence ».

Dans l'étude théorique nous avons montré les potentialités du matériau ; une large abondance, une très grande vitesse de croissance, une grande résistance climatique, une maintenance facile et une capacité d'épuration des eaux usée par plantation « les roseaux épurateurs ».

Les résultats expérimentaux au niveau du laboratoire par la canne de Provence « Arundo donax » traitée physiquement et chimiquement, montrent une capacité très satisfaisante d'adsorption des métaux étudies(Plomb et Zinc) de 96.3mg/g pour le Plomb et 66.75mg/g pour le Zinc avec un temps de 30 minutes.

La conclusion de notre recherche : la canne de Provence est un adsorbant végétal rentable et économique.

Mots clés : dépollution hydrique, adsorbants végétaux, rétention des métaux lourds, procédés de dépollution.

ABSTRACT

We aimed in our research the depollution of the water environment of the toxic heavy metals (Lead and zinc) by what is called renewable energy" the canes Provence ".

In the theoretical survey we showed the potentialities of the material; a large abundance, a very big speed of growth, a big climatic resistance, an easy maintenance and a capacity of purification of waters used by plantation" the reeds purifiers ".

The experimental results we found in our laboratory, for the cane of Provence" Arundo donax" treated a physically and chemically, show a very good satisfactory capacity of adsorption of the metals studied (Lead and Zinc) of about 96.3mg/g for Lead and 66.75mg/g for Zinc within a period of 30 minuts.

The conclusion of our research: the cane of Provence is a profitable and economic plant adsorbent.

Key words: water depollution, plant adsorbents, retention of the heavy metals, preceded of depollution.

LISTE DES ABREVIATIONS

AArundo donax « canne de Provence »
An Arundo donax non traité chimiquement
AH ₃ PO ₄ Arundo donax traité par l'acide phosphorique
AH ₂ SO ₄ Arundo donax traité par l'acide sulfurique
A.NaOH Arundo donax traité par la soude
tle temps en minutes
T °Cla température en degré Celsius
C(mg/L)concentration en milligrammes par litre
$C_e(mg/g) \text{ concentration en milligrammes par litre à l'équilibre} \\$
$q(mg/g) \text{quantit\'e de m\'etal adsorb\'ee par gramme d'adsorbant}$
$q_e(mg/g)$ quantité de métal adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre
Snombre des sites d'adsorptions
Stnombre des sites d'adsorptions totales
SC _e L'adsorbât fixé sur un site d'adsorption
bconstante d'équilibre d'adsorption du modèle de Langmuir
q _m quantité maximale de métal adsorbée par gramme d'adsorbant
KConstante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison.
I_0 : intensité de la radiation incidente.
Iintensité de la radiation après la traversée de la source thermique.
LLongueur du chemin optique
Rl'ordre de linéarité des points d'une droite.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : LES METAUX LOURDS	
I.1 Définition :	3
I.2 Propriétés physico-chimiques :	4
I.3 Interaction entre les métaux lourds et autres polluants :	6
I.4 Sources d'émission des métaux lourds :	7
I.4.1 Activités humaines :	8
I.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement :	9
I.5.1 Généralité	9
I.5.2 Effet des métaux lourds sur les micro-organismes :	10
I.5.3 Effet des métaux lourds sur les plantes :	10
I.5.4 Toxicités chez les humaines :	11
I.5.5 Métaux lourds et catastrophes environnementales :	12
I.6 Les normes en vigueur des rejets des métaux lourds :	13
I.7. Les Métaux étudies	15
I.7.1 Le Plomb	15
I.7.2 Le Zinc :	21
CHAPITRE II: Procédés de dépollution des eaux mé	étallifères.
II.1.Introduction	26
II.2.Les.Procédés	26
II.2.1.Procédés de transfert liquide-solide	26
II.2.2.Procédés de transfert membranaire	28
II.2.3.Procédés biologiques :	28
II.2.4. L'adsorption	29
II.2.5.conclusion	31
II.2.6.Quelques biosorbants non végétaux:	31

II.2.7. Conclusion.	33
II.3 Les adsorbants naturels végétaux :	34
II.3.1 Introduction :	34
II.3.2 Techniques d'application des adsorbants végétaux	35
CHAPITRE III : Description du matériau « Canne de Pr	ovence »
III.1 Introduction	37
III.2 Canne de Provence « Arundo donax »	37
III.2.1 Faits historiques de donax d'Arundo	37
III.2.2 Identité :	40
III.2.3 Plantation :	40
III.2.4 Structure d'Arundo donax	40
III.2.5 Composants chimiques de donax d'Arundo :	44
III.2.5.1 Le polymère de cellulose	45
III.2.5.2 Les hémicelluloses	48
III.2.5.3 Les lignines	50
III.3.Analyse élémentaire	52
III.4 Application d'arundo donax	53
III.4.1Quelques utilisations industrielles d'Arundo donax	53
III.4.2 Application des roseaux en épuration des eaux et traitem	ients
Des boues:	53
CHAPITRE IV : Partie pratique.	
IV.1 Préparation de l'adsorbant :	55
IV.1.1 Préparation physique :	55
IV.1.2 Préparation chimique :	55
IV.1.2.1 Mode opératoire des traitements chimiques :	55
IV.2 Préparation des solutions d'adsorption du Plomb et Zinc:.	56
IV.3. Cinétique de l'adsorption :	57
IV.4. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption :	57

IV.5. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption :	58
IV.6. Etude d'équilibre de l'adsorption :	58
IV.7. Dosage des métaux par spectrophotométrie d'adsorption atom	ique:
IV.7.1 Introduction:	58
IV.7.2 Principe:	58
IV.73 Appareillage :	59
IV.7.4 Protocole de dosage :	60
IV.7.5 Avantages de la méthode :	60
IV.8. Analyse des matériaux :	61
IV.8.1 Analyse des matériaux par RX:	61
IV.8.2 Analyse des matériaux par IR :	61
CHAPITRE V. Résultats et Commentaires :	
V.1. Caractérisation des matériaux :	63
V.2. Etude Cinétique :	69
V.3. Etude de l'influence du pH	72
V.4. Etude de l'influence de la température :	76
V.5. Modélisation des adsorptions :	79
V.5.1.Introduction :	79
V .5.2. Isotherme de Langmuir :	79
V .5.3. Isotherme de Freundlich	81
V.5.4. Essai de modélisation des adsorptions de Plomb et de Zinc	82
V.4.4.1. Modélisation de l'adsorption selon Langmuir	82
V.4.4.3. Modélisation des adsorptions selon Freundlich :	86
V.6. Etude comparative :	91
CONCLUSION GENERALE:	93
BIBLIOGRAPHIE	95
ANNEXES:	106

LISTES DES FIGURES

Figure.1 : Complexes formés à partir du plomb et des éléments	
Fondamentaux anioniques	.19
Figure.2: Filtres plantés de roseaux.	34
Figure.3: Giant reed Arundo donax	39
figure.4 : micro-photo de coupe d'Arundo donax	42
Figure.5 : Coupe de donax d'Arundo.	43
Figure.6 : macro-coupe d'Arundo donax	44
Figure 7: La polymère de cellulose.	45
Figure.8: structure d'une micro-fibrille	47
Figure.9: un exemple d'hémicellulose	.48
cellulose.	.49
Figure.11 : les trois monomères constituants de la lignine	.50
Figure.12: les combinaisons des monomères des lignines possibles	.51
Figure.13: schéma de principe d'un spectrophotomètre d'adsorption	
Atomique	60
Figure 14 : spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.n	65
Figure.15 : Spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.NaOH	66
Figure.16: Spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.H ₃ PO ₄	67
Figure 17: Spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.H ₂ SO ₄	68
Figure 18 : Spectre RX de caractérisation du matériau An	.111
Figure 19: Cinétique d'adsorption du (Pb, Zn)/ A.n	.69
Figure.20: Cinétique d'adsorption du (Pb, Zn)/A.H ₃ PO ₄	70
Figure.21: Cinétique d'adsorption du (Pb, Zn)/A.H ₂ SO ₄	70
Figure.22 : Cinétique d'adsorption du (Pb, Zn)/ A.NaOH	71
Figure.23: influence du matériau sur le pH du mileu	72

Figure.24: Modélisation de l'adsorption du Pb par A.n, Langmuir	82
Figure.25: Modélisation de l'adsorption du Pb par A.H ₃ PO ₄ , Langmuir	82
Figure.26: Modélisation de l'adsorption du Pb par A.H ₂ SO ₄ , Langmuir	83
Figure.27: Modélisation de l'adsorption du Pb par A.NaOH, Langmuir	83
Figure.28: Modélisation de l'adsorption du Zn par A.n, Langmuir	84
Figure.29: Modélisation de l'adsorption du Zn par A.H ₃ PO ₄ , Langmuir	84
Figure.30: Modélisation de l'adsorption du Zn par A.H ₂ SO ₄ , Langmuir	85
Figure.31: Modélisation de l'adsorption du Zn par A.NaOH, Langmuir	85
Figure.32: modélisation de l'adsorption du Pb par An, Freundlich	86
Figure.33 : Modélisation de l'adsorption du Pb par A.H ₃ PO ₄ . Freundlich	87
Figure.34 : Modélisation de l'adsorption du Pb par H ₂ SO ₄ ,Freundlich	87
Figure.35 : Modélisation de l'adsorption du Pb par A.NaOH, Freundlich	88
Figure.36 : Modélisation de l'adsorption du Zn par An, Freundlich	88
Figure.37 : Modélisation de l'adsorption du Zn par A H ₃ PO ₄ , Freundlich	89
Figure.38 : Modélisation de l'adsorption du Zn par.H ₂ SO ₄ Freundlich	89
Figure.39 : Modélisation de l'adsorption du Zn par A.NaOH, Freundlich	90
Figure.40 : Courbe d'étalonnage pour le dosage Plomb	.107
Figure 41: Courbe d'étalonnage pour le dosage Zinc.	107

LISTE DES TABLEAUX

Tableau :1 les métaux lourds et toxiques
Tableau.2. Classement périodique des éléments montrant
l'affinité des métaux et métalloïdes dans les .Classes A, B, C
Tableau.3. sites de fixation des métaux d'après. Nieboer et Richardson5
Tableau 4 : Normes des rejets d'effluents en Algérie
Tableau 5: Normes des concentrations des métaux lourds de quelques Pays
Industriels 13
Tableau 6: les normes des concentrations aux Etats-Unis
Tableau :7 les minéraux les plus importants du Plomb. .16 Tableau :8 propriétés physico-chimiques du Plomb. .17
Tableau :09 propriétés physico-chimiques du Zinc
Tableau:10 les composants principaux du donax d'Arundo comparés
à ceux du bambou et du bois impeccable44
Tableau :11 pourcentage en poids des Composants élémentaires
d'Arundo donax
Tableau:12 pourcentage en poids des Composants de cendre
d'Arundo donax
Tableau :13 les conditions opérationnelles appliquées durant
l'analyse par absorption atomique
Tableau :14 Etalonnage de l'appareillage pour le dosage du Pb106
Tableau : 15 cinétique d'adsorption du Pb par A.n
Tableau : 16 cinétique d'adsorption du Pb par A.H ₃ PO ₄ 106
Tableau : 17 cinétique d'adsorption du Pb par A.H ₂ SO ₄ 106
Tableau : 18 cinétique d'adsorption du Pb par A.NaOH106
Tableau : 19 Etalonnage de l'appareillage pour le dosage du Zn106
Tableau : 20 cinétique d'adsorption du Zn par A.n
Tableau : 21 cinétique d'adsorption du Zn par A.H ₃ PO ₄ 107

Tableau : 22 cinétique d'adsorption du Zn par A. H ₂ SO ₄	.07
Tableau : 23 cinétique d'adsorption du Zn par A. NaOH1	07
Tableau: 24 influence du pH sur l'adsorption du Pb par A.n	.73
Tableau: 25 influence du pH sur l'adsorption du Pb par H ₃ PO ₄	73
Tableau: 26 influence du pH sur l'adsorption du Pb par H ₂ SO ₄	.73
Tableau: 27 influence du pH sur l'adsorption du Pb par . NaOH	73
Tableau: 28 influence du pH sur l'adsorption du Zn par A.n	.74
Tableau: 29 influence du pH sur l'adsorption du Zn par H ₃ PO ₄	.74
Tableau: 30 influence du pH sur l'adsorption du Zn par H ₂ SO ₄	74
Tableau: 31 influence du pH sur l'adsorption du Zn par NaOH	74
Tableau 32 influence de Température sur l'adsorption du Pb/A.n	.76
$Tableau. 33 influence \ de \ Temp\'erature \ sur \ l'adsorption \ du \ Pb/AH_3PO_4 \ \$	76
Tableau34 influence de Température sur l'adsorption du Pb/AH $_2SO_4$	76
Tableau35 influence de Température sur l'adsorption du Pb/NaOH	76
Tableau36 influence de Température sur l'adsorption du Zn/A.n	77
Tableau37 influence de Température sur l'adsorption du Zn/AH ₃ PO ₄	.77
$Tableau 39 \ influence \ de \ Temp\'erature \ sur \ l'adsorption \ du \ Zn/AH_2 \ SO_4$.77
Tableau:40 influence de Température sur l'adsorption du Zn/A.NaOH.	.77
Tableau. 41: L'adsorption du Pb par A.n,	08
Tableau. 42: L'adsorption du Pb par A.H ₃ PO ₄	08
Tableau. 43: L'adsorption du Pb par A.H ₂ SO ₄	108
Tableau.44: L'adsorption du Pb par A.NaOH1	08
Tableau. 45: L'adsorption du Zn par A.n	09
Tableau. 46: L'adsorption du Zn par A.H ₃ PO ₄ 1	09
Tableau. 47: L'adsorption du Zn par A.H ₂ SO ₄ 1	09
Tableau. 48: L'adsorption du Zn par A.NaOH1	09
Tableau. 49: Calcule des paramètres de Langmuir	110
Tableau. 50: Calcule des paramètres de Freundlich	10

Introduction:

confronté à monde est maints problèmes, celui l'environnement n'étant pas le moindre. La qualité de l'environnement et la réduction des pollutions produites par les activités humaines (pollution urbaine, pollution atmosphérique, environnement aux abords des entreprises, pollution des sols) sont devenues, à juste titre, des exigences sociétales fortes. Un regard nouveau doit être porté sur ces activités humaines polluantes de toutes sortes. Les procédés physiques, chimiques et biologiques et leur couplage mettent en œuvre des processus de filtration, d'adsorption (régénération des adsorbants et par solvants sélectifs), de traitement par plasma, d'écoulements gazeux optimisés. Imaginer et développer de nouveaux procédés non polluants, de nouveaux types de traitements, voire des traitements d'urgence en cas de pollutions accidentelles, évaluer le devenir des sous-produits de traitements ainsi que des procédés (cycle de vie des produits et des procédés) constituent toujours les défis de notre civilisation.

Pour cela dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des ions de Plomb et de Zinc en solution, par l'Arundo donax, sous double aspect : étude cinétique et d'équilibre en conditions batch. Le Plomb et le Zinc sont des éléments à caractère très toxique, et souvent rencontré dans les effluents industriels et par un large usage quotidien, quant au Arundo donax c'est un produit végétal très répondu dans la nature à différents milieux de culture. Ce travail est constitué de deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique concernant les métaux lourds, les procédés de dépollutions des eaux métallifères, description et valorisation de l'Arundo donax.

La deuxième partie est expérimentale et comporte les points suivants :

- Caractérisation des matériaux préparés par infrarouge et Rayon-X-.
- Préparation des matériaux ; physique et chimique
- Etude de l'adsorption des ions de Plomb et Zinc en solution par les matériaux préparés, cette étude renferme une étude cinétique, étude de l'influence du pH, étude de l'influence de la température et une étude de modélisation de l'adsorption par les isothermes de Langmuir et Freundlich.
- Etude comparative de l'adsorption par l'Arundo donax avec autres adsorbants naturels de même genre.

II Procédés de dépollution des eaux métallifères.

II.1.Introduction.

Depuis que le problème de pollution est imposé, diverses techniques de dépollution sont en exécution dans tous les domaines des dépollutions atmosphériques, des sols et hydriques, par exemple pour le traitement des eaux usées ou industriels, des nouveaux projets des techniques sont planifier, d'après le rapport du comite Novembre 2001[43].

Au cours des dernières années plusieurs promoteurs ont proposé des nouvelles technologies, qui sont regroupées en fonction des types des procédés. Ces regroupements permettent de simplifier la compréhension de chacune des technologies, parmi les procédés on peu citer :

CF traitement biologique par culture fixée.

BF bio-filtre on aval d'une fosse septique.

RM réacteur a membrane.

BA traitement par boues activées.

Ainsi que d'autres technologies selon le type de polluant.

Dans toutes les technologies on distingue trois grands types ou classes de procédés :

Procédés de transfert liquide-solide

Procédés de transfert membranaire.

Procédés biologiques[28].

II.2.Les.Procédés

II.2.1.Procédés de transfert liquide-solide.

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles(précipitation, électrolyse, chélation.....) Ou les retenir sur une matrice solide(adsorption, échange d'ion)[19].

II.2.1.1.La précipitation.

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle présente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargés en métaux lourds[38]. Le procédé consiste à la précipitation des métaux sous forme de carbonates, sulfates ou d'hydroxydes. Les substances ayant la plus forte probabilité de précipité sous forme de carbonates sont : Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺. Pour les cations qui précipite sous forme de sulfates : Ag⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺. La formation des hydroxydes concerne essentiellement :Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺[26].

La précipitation sous forme d'hydroxyde se fait par ajout de NaOH, CaCO₃, Ca(OH)₂ et NaHCO₃ [30], cette technique est limitée par la présence des complexant, cyanures phosphates, ammoniaque, EDTA, citrate. , Qui inhibent la précipitation et devient inefficace pour les petites concentration de 1 à 100mg/l[30].

II.2.1.2Chélation-complexation.

La chélation est la fixation d'une espèce par des ligands organiques de faible poids moléculaire, généralement les acides humiques et falviques de la matière organique de l'adsorbant, formant ainsi des complexes organométalliques. La forte affinité des métaux lourds pour ces composes sont liée à l'existence à leur surface, des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyles..). Les complexes ainsi formés sont généralement stables dans une gamme de PH. De plus une augmentation de PH renforce cette stabilité, selon métal. La stabilité est croissante dans l'ordre suivant: $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} [15,45].$

II.2.1.3. Echange d'ions.

Le principe est d'utiliser des résines synthétisées par polymérisation possèdent des groupements actifs capables d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de signe. Cependant, ce traitement est limité par la présence des imputes dissoutes et les matières organiques ainsi les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [38,28].

II.2.1.4. Electrolyse:

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents a fortes teneurs en métaux (grammes/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes[28] ainsi le prix élevé d'énergie électrique.

II.2.2.Procédés de transfert membranaire.

II.2.2.1.Osmose inverse.

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée à travers une paroi micro-poreuse sous l'action d'un gradient de pression[46]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour l'industrie agroalimentaire[38].

II.2.2.2. Electrodialyse:

Le procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique) d'une solution à travers une membrane de dialyse[44]. L'électrolyse est utilisé pour la récupération du Cuivre, Nickel et l'Argent dans des bains de traitement de surface [28].

II.2.3.Procédés biologiques :

II.2.3.1 Introduction.

Les procédés biologiques exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes; bactéries, Algues, champignon et levures qui sont capables de fixer et accumuler les métaux lourds [28]. Exemple des bactéries, le procédé se fait par deux voies biologiques; Le premier est l'oxydation ou réduction microbienne ou oxydation bactérienne par les enzymes. Le deuxième est la biodégradation des composes organométalliques [26].

D'une manière générale les métaux peuvent être retenus par les bactéries soit par une adhérence à la paroi de leurs cellules, soit par pénétration puis accumulation à l'intérieur des cellules. Les bactéries ayant elles même le plus souvent à adhérer avec la matrice solide. La représentation du phénomène d'adsorption biologique se fait de la même manière que l'adsorption chimique. Les adsorptions sont généralement d'écrites par l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption linéaire ou de Freundlich pour l'adsorption non linéaire[16,29,114,115].

Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont le champ des nouvelles recherches pour le développement des bio-procédés d'épuration pratiquement dans le monde.

II.2.4 L'adsorption (la biosorption)

II.2.4.1.**Introduction :** Le terme biosorption a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelles morts ou vivant à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs[48,29]. La biosorption fait parti des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des microorganismes bactéries, algues, champignons[28] et des adsorbants végétaux.

II.2.4.2 Définition de l'Adsorption :

Le phénomène d'adsorption est la rétention des polluants par une matrice poreuse par différents types de liaisons. La plupart des phénomènes chimiques correspondent à des réactions acido-basiques (transfert de proton), d'oxydoréduction(transfert d'électron), ou de complexation(transfert des particules autres que les électrons et les protons, ou leur combinaison. Les liaisons chimiques mises en cause permettant de différencier plusieurs types d'interaction et notamment plusieurs types d'adsorption[14].

II.2.4.3. Adsorption non spécifique :

L'accumulation de la matière à l'interface solide-liquide, elle peut être considéré comme la formation d'un complexe de sphère externe qui signifie que la liaison formée est électrostatique relativement faible et que les deux espèces ne sont pas en contact direct mais qu'elles le sont par l'intermédiaire des couronnes d'eau qui les entourent, qui donnent la facilité de remobiliser la matière à retenir[14].

II.2.4.4. Adsorption spécifique :

Dans ce cas l'adsorption est assimilable à une formation de complexe de sphère interne. C'est à dire les deux espèces sont directement en contact et liées par liaison forte covalente, qui les rend difficilement remobilisé. La plupart des anions et de nombreux cations peuvent former des complexes de sphère interne grâce à un processus d'échange de ligands[14].

II.2.4.5. Mécanismes d'adsorption :

Après de nombreuses études sur les phénomènes de rétention la compréhension des processus reste difficile vue la multiplicité des mécanismes possibles et des facteurs intervenants très compliqués. La liste des liaisons et mécanismes intervenants dans le phénomène sont classés par ordre des forces croissantes :

- Les forces de Landon van derwaals(2à4KJ/mol), peuvent être importantes pour les polymères neutres ou des matériaux de haut poids moléculaire.
- Les liaisons hydrogènes (2 à 60 KJ/mol), sont plus importantes pour les liaisons des composés organiques à des surfaces organiques qu'à des atomes d'oxygène inorganique ou des hydroxydes de surfe.
- Pont cationique des liaisons entre un ion échangeable et un groupe fonctionnel organique ionique ou polaire ou entre un proton d'une molécule d'eau d'hydratation et un groupement fonctionnel.
- Echange d'ions(attraction d'un anion à un site positivement chargé à la surface de l'adsorbant).

- Echange de ligand (un groupement fonctionnel organique déplace un hydroxyle inorganique ou une molécule d'eau d'un ion métallique à la surface de l'adsorbant).
- La protonation(un groupement fonctionnel organique forme un complexe avec un proton de surface).
- Echange de cation ce processus inverse à l'échange d'anions.
- Liaison covalente souvent quasi-irréversible.
- Piégeage physique pénétration profonde dans les micro-pores.

II.2..5.conclusion

L'adsorption des métaux lourds ou des cations de manière générale est basée sur les sites d'adsorption, qui sont soient des sites portant des charges négatives ou des atomes qui portent des doublets libres. Ces sites se résument dans les groupements fonctionnels; carbonyle, carboxyle, hydroxyle, phosphaté, amine, amide, thiol.

II.2.6.Quelques biosorbants non végétaux:

II.2.6.1Les bactéries:

Elles sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration dite coloration de Gram, on distingue ainsi les bactéries Gram⁺et Gram⁻. La notation(+ou-) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement des polymères[28]. Les bactéries ont un rapport surface/volume, élevé ce qui est une caractérisation d'augmentation de leur capacité d'adsorption[50].

a) bactéries ont Gram⁺:

a).1.Bacilluse subtilise:

Elle possède une paroi cellulaire à caractère fortement ionique constituée d'un maillage de peptidoglycanes emprisonné par une matrice amorphe d'acide téchoïque[2]. Les sites préférentiels de fixation des métaux sont les fonctions ; carboxyles et phosphates des peptidoglycanes et d'acide téchoïque[28].

a).2.**Streptomyces rimosus**: Elle aussi est constituée d'un polymère appelé peptidoglycanes et d'acide téchoïque rencontré dans la nature et particulièrement dans le sol. Elle est généralement accompagner d'un bon nombre de sous produits, la stroptomyces rimosus issue de la fermentation en constitue la majeur partie. Notons que le complexe d'antibiotique de Médéa en produit de 4 à 5 tonnes par fermentation de 100cm³[38].

b)Bactéries a Gram⁻.

b).1.**E-COLI**: Elle présente deux membranes de nature lipidiques, une membrane plasmatique et une membrane externe à base de protéines phosphatique et de couche peptidoglycanes, la partie hydrophile de la membrane externe semble être la cible privilégiée des cations métalliques[1].

b).2.Zoogloea ramigera:

Bactérie utilisée pour activer les boues des stations d'épuration, synthétise un polysaccharide à base de galactose et de glucose, qui présente jusqu'à 85% de la biomasse. Cette polymère possède un haut pouvoir adsorbant[51]

II.2.6.2.Les Algues :

Les algues possèdent des parois constituées de fibres emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d'une polymère à base de glucose dont la matrice est de composition variable suivant les espèces ; Acide alginique, galactose, les principaux composants de cette structure sont riches en groupement carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate, et thiol[52], à titre d'exemples d'algues, citons prophyra et chlorella vulgarise[2,29].

II.2.6.3.Les champignons:

La structure des parois est complexe, elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différent composent tels que la chitine(polymère de Nacétyle glucosamine), chitosine d'autres glucides et protéines permettant la rétention des cations métalliques[53], donc la paroi est riche de groupement fonctionnels carboxyle, amine, hydroxyle qui donnent aux champignons une

très grande importance dans le domaine de la biosorption des métaux[54]. Comme exemple de champignons on peut citer la Rhizopus Arrhizus qui contient 18% de protéine,24% d'hexos-amine, 19% d'acide urinique, 13% de sucre nature et 9% de phosphate[2].

II.2.7 Conclusion.

Tous ces procédés qu'on vient de citer, leur utilisation pose des problèmes soit ; d'application, de contrôle, de financement, d'abondance des matériaux utilisés et avec des rendements très faibles. En plus la récupération des métaux lourds se fait pour des traces (des concentrations très petites) qui rend les majorités des techniques inefficaces est oblige les recherches de s'orienter vers un domaine plus riche en matériaux moins coûteux, facile à appliquer, mieux contrôlé avec les adsorbants naturels.

II.3 Les adsorbants naturels végétaux :

II.3.1 Introduction:

Au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels végétaux pour la récupération des métaux lourds toxiques en solution, pour une épuration des eaux. Bien que ce domaine de recherche n'est pas nouveau, le commencement était en 1952 par GUTHRIE où il à utiliser les Enveloppes et les fibres de coton [58], mais l'abondance et la facilité d'usage font de ce domaine maître des recherches pour les problèmes de l'environnement à l'heur actuel.

II.3.2 Techniques d'application des adsorbants végétaux :

L'application des adsorbants végétaux dans le domaine des dépollutions ou épurations dépend de l'efficacité du matériau. On distingue deux techniques :

II.3.2.1 Technique lagunage :

La définition du terme « lagunage » pourrait être : " des bassins remplis d'eau et dans lesquels se développent des plantes ". Cette technique est basée sur l'utilisation les adsorbants végétaux vivants. L'adsorbant est planté dans bassin rempli sable et de gravie, pour facilité l'infiltration des eaux polluées urbaine ou industrielles avec un maximum de contacte avec les racines du matériau végétal, généralement des plantes aquatiques son utiliser.[59]

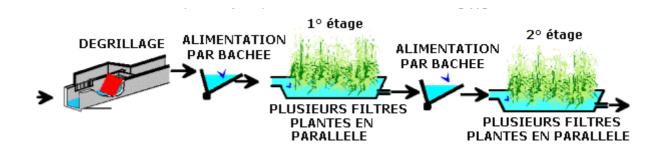


Figure.2 : Filtres plantes de roseaux[60]

II.3.2.2 Technique d'application des adsorbants végétaux après récolte :

Cette technique consiste à utiliser les biomasses végétales morts après récolte et traitement. Il y a trois manières d'application selon l'efficacité du matériau.

a) traitement physique:

La préparation physique pour l'adsorption des métaux consiste habituellement en un lavage à l'eau, suivi de leur séchage au four (100-105 °C) et tamisage [61,62]. Les adsorbants végétaux peuvent également être utilisées sans lavage, après séchage à l'air ambiant [63].

b) Traitement chimique:

La capacité des matériaux à fixer les métaux peut également être grandement améliorée en leur faisant subir un traitement chimique pour modifier les sites fonctionnels d'adsorption de ces biomasses. Voici des exemples des traitements chimiques pratiqués sur des adsorbants végétaux :

- Traitement dans une solution d'acide phosphorique et d'urée [61,64].
- Traitements par la formaldéhyde suivie d'une oxydation au périodate de sodium (NaIO₄), ou encore suivie d'une oxydation par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou au chlorite de sodium (NaClO₂) [61,64].
- Traitement par une solution 40 % d'acide monochloroacétique en milieu basique (42 % NaOH), après utilisation de la formaldéhyde [61,64].

- Traitement par une solution d'acide 2-chloroéthylsulfonique en milieu basique [61,64].

- Traitement par une solution de Na₂HPO₄ 100 mmol L–1 pendant 24 heures, suivi d'un lavage à l'eau, puis séchage au four à 40 °C [65].
- Traitement par polymérisation à l'éthylènimine (bois-(-CH₂-CH₂-NH-)n-bois) puis insertion d'un groupement dithiocarbamate (bois-(-CH₂-CH₂-NCS₂-)n-

bois), par réaction des groupements amines secondaires avec le disulfure de carbone (CS₂).[66].

- Traitement avec des colorants de type monochlorotriazine. [67,68].
- Traitement avec l'acide sulfurique H₂SO₄ 0.75M à chaud[69].

c) Traitement thermique:

Dont le principe consiste à une carbonisation à différentes températures après le traitement physique. C'est à dire l'application sous forme de charbon ou charbon active. Le charbon active un charbon qui à subir un traitement chimique [70-77].

III Description du matériau : Canne de Provence « ARUNDO DONAX ou roseau géant».

III.1 Introduction.

Le bambou est une graminée (Poacea) a tige ligneuse qui a l'apparence d'un arbre, dont on dénombre 1250 espèces appartenant à 75 genres, cette plante pousse aujourd'hui dans les zones tropicales et tempérées subtropicales de toutes les régions du monde avec une vitesse de croissance de 75 a 400 mm par jour. Le bambou pousse trois fois plus vite que la plus part des Eucalyptus. Il peut être récolte quatre fois par ans. Il peut aussi dépasser 40m de hauteur chez certaines espèces et attendre 30cm de diamètre. Les tiges naissantes de certaines espèces de bambou renferment dans une portion de 100g; de 0.5 à 0.77g de fibres, de 81 à 96mg de calcium, de 0.5 à 1.7mg de Fe, de 3.2 à 5.7mg de vitamine C, de 0.07 à 0.14mg de vitamine B₁, de 1.3à 2.3g de protéines, de 4.2 à 6.1g d'hydrates de carbone, de 42à 55mg de phosphore et de 1.8 à 4.1g de glucose. En plus de vitamine A et potassium, les pousses de bambou peuvent contenir jusqu'à 17 acides aminés. Les plus importants acides sont l'acide saccharopine, l'acide spéramique et l'acide glutamique[78]. Parmi les 1250 espèces en Algérie existe l'Arundo donax appartient aux roselières.

III.2 Canne de Provence « Arundo donax »

III.2.1 Faits historiques de donax d'Arundo

On affirme souvent que le donax d'Arundo est indigène à la région méditerranéenne[79] mais différentes sources suggèrent qu'Arundo ait été présenté à la région méditerranéenne d'Inde ou d'Asie orientale. Les utilisations d'Arundo ont été remontées à 5.000 B.C. là où les Egyptiens ont utilisé des feuilles d'Arundo en tant que rayer pour le stockage souterrain de grain. Au

4ème siècle A.D., Arundo a été employé pour des buts médicinaux tels qu'un sudorifique, diurétique, anitlactant, et pour le traitement de l'hydropisie.

En outre, on a affirmé que des mamans ont été enveloppées avec Feuilles d'Arundo[80]. Le moment le plus court connu pour l'introduction intentionnelle d'Arundo Espagnol à la Californie était en 1820 [81].L'Espagnol Arundo donax également utilisé pour le matériau de construction, le bois de chauffage, et le fourrage [82]. En outre temps, les agences gouvernementaux ont stoppé d'encouragé des fermiers à planter le donax d'Arundo pour la commande d'érosion de dans canaux de drainage[83].

Cependant, ces derniers temps l'Arundo donax a été commercialement cultivé pour la production de roseaux pour les instruments musicaux. Ce type de culture commerciale a été tracé en arrière pour presque 5.000 ans. Non seulement Arundo a été employé pour les instruments musicaux, il a été cultivé pour ornementales usines et d'autres buts horticoles, comme des barrières et des treillis de jardin[84,86].



Figure. 3: Giant reed "Arundo donax"

III.2.2 Identité :

Nom français : canne de Provence

Nom latin: Arundo donax

Genre: Arundo

Espèce : donax

Famille: Graminées

Type :plante aquatique où roseau

Origine: Espagne et l'Asie.

Hauteur : des tiges droites peuvent attendre 8 mètres.

Feuillage : caduques vertes moyennées.

fleurs : grises, argentées sous forme de panicule, longueur de 10 à 50cm. La Période de floraison, septembre et octobre [84,86].

III.2.3 Plantation:

Toute l'année dans des sols légèrement acide, humides, filtrants(argileux, limoneux, sableux, salin...) et même dans l'eau. La canne de Provence est une plante résistante au gel jusqu'à -5C°, avec un entretient très facile[85].

III.2.4 Structure d'Arundo donax.

Comme toutes les plantes l'Arundo donax se divise en deux parties, les racines et les tiges (chaumes)

a) Les Racines:

Se présente sous la forme d'un ensemble des rhizomes (tiges souterraines) capable de porter, à partir des nœuds, de nouvelles pousse.

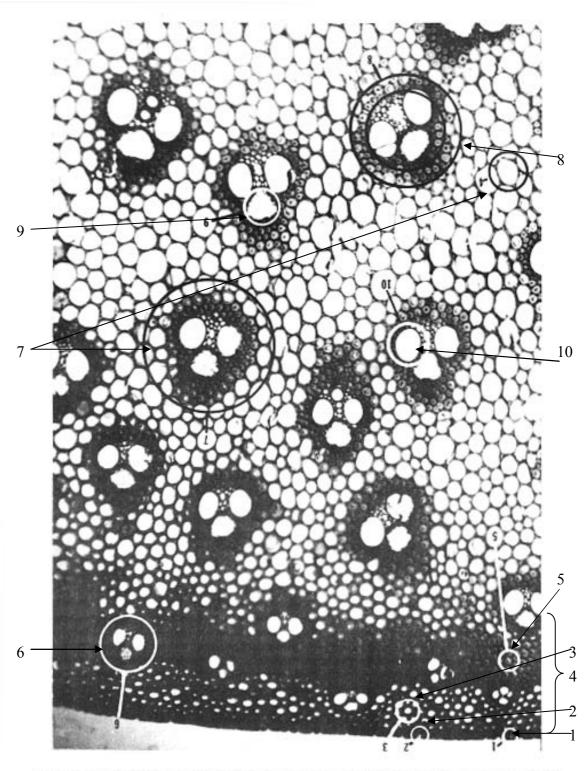
b) Le chaume :

Les chaumes atteignent un diamètre de 1 à 4 centimètres, Ces chaumes sont creux, avec des murs 2 à 7 millimètres[84].

La canne est divisée en segments par des diaphragmes ou des nœuds séparent le chaume dans plusieurs sections nommées des entre-nœuds, Les nœuds [84]changent dans la longueur de 12 à 30 centimètres.

La couche extérieure des chaumes, l'écorce, constitue des cellules épidermiques qui contiennent une couche circuse appelée la cutine riche en silice et cellulose qui donne une surface dure à cette plante [87,88,89].

La couche interne est enveloppée par des cellules de parenchyme (p) et des paquets vasculaires (b), comme le montre la figure 4 (phomicroscopique) et figure 5 (p, b)[90].



Microphotograph of cross section of clarinet reed (<u>Arundo donax</u> L.) (1) epidermal cell. (2) silica cell in epidermis. (3) small, thick-walled parenchyma cell in outer region of stem. (4) large, thin-walled parenchyma cell in inner region of stem. (5) thick-walled fiber cell in cylindrical band near outer region of stem. (6) small vascular bundle within cylindrical band of fiber cells. (7) large vascular bundle in inner region of stem. (8) ring of fiber cells surrounding vascular bundle. (9) food conducting cell of phloem. (10) water conducting cell of xylem.

figure.4: micro-photo de coupe d'Aruondo donax

1) Cellule épidermique. 2) cellule de silice dans les épidermes. 3)Petite, cellule à parois épaisses de parenchyme dans la région intérieure de la tige. 4) Région intérieure de grandes cellules à parois minces de parenchyme de tige. 5) cellule de fibre à parois minces de dans la bande cylindrique près de la région externe de la tige. 6) Petit paquet vasculaire dans la bande cylindrique des cellules de fibre. 7)Grand paquet vasculaire dans la région intérieure de la tige. 8) Anneau des cellules de fibre entourant le paquet vasculaire. 9) Cellule de conduite de nourriture de phloème. 10) cellule de conduite de l'eau de xylem.

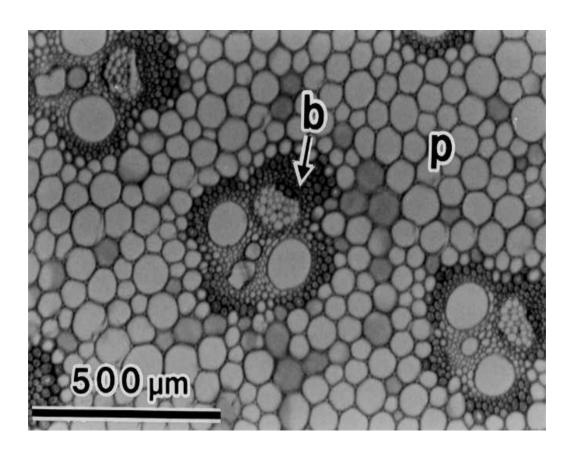


Fig.5 : Coupe de donax d'Arundo

p : cellules de parenchyme. b : gaines de paquet.

La gaine de paquet fonctionne directement le long de la direction longitudinale du donax d'Arundo, tandis que les cellules de parenchyme sont "graisse" comme un bidon de boissons (Fig.image4)

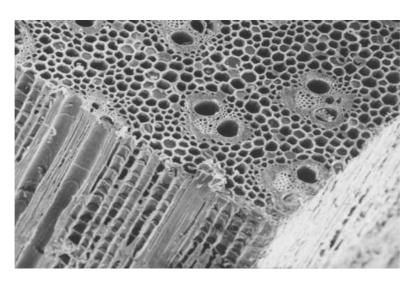


Figure.6: macro-coupe d'Arundo donax

III.2.5 Composants chimiques de donax d'Arundo:

Dans le tableau 10, les composants principaux du donax d'Arundo sont comparés à ceux du bambou et du bois impeccable. Les composants principaux du donax d'Arundo ne sont pas aussi différents de ceux du bambou et du bois impeccable. [91,92]

	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Cendre
Donax	47,0	31,0	25,7	3,4
d'Arundo	77,0	31,0	23,7	J, T
Bambou	42,9	35,2	22,4	1,6
Bois	51,4	28,1	29,1	0,2
impeccable	31,4	20,1	29,1	0,2

Tableau:10 les composants principaux du donax d'Arundo sont comparés à ceux du bambou et du bois impeccable

III.2.5.1 Le polymère de cellulose

a) Généralités

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la membrane paroi cellulaire des cellules et est la substance organique la plus abondante dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour. A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de 1,3.10¹⁰ tonnes par an. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue[93].

La cellulose est un homopolysacharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β –(1 4) (La substitution d'un groupe hydroxyle de l'hémiacétal d'un sucre avec un groupe hydroxyle d'un alcool d'un autre sucre).[94,95]

Figure [7]: Le polymère de cellulose.

La conformation des cycles est ⁴C₁, ce qui signifie que les groupes - CH₂OH et -OH ainsi que la liaison glycosidique sont tous en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle. La molécule de cellulose est complètement linéaire (contrairement à l'amylose qui a une structure en double hélice[100] et forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

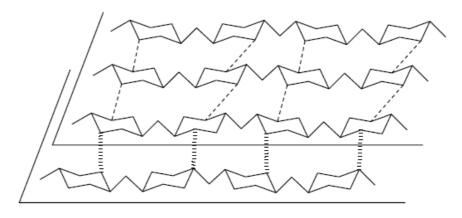
Les « paquets » de molécules de cellulose sont agrégés entre eux pour former des micro-fibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). La conséquence immédiate de ces deux dernières caractéristiques structurales est que la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Pour solubiliser la cellulose il est nécessaire d'utiliser des mélanges de type métal / solvants (hydroxyde de cupriéthylènediamine (CED), hydroxyde de cuprammonium ou de cadmium éthylénediamine (Cadoxen). Dans ce cas, il y a formation d'un complexe entre le cation métallique, le solvant et les fonctions hydroxyle de la cellulose. Il est également possible d'utiliser des solvants faisant intervenir des sels métalliques tel que le lithium[95,96]. Plus récemment un nouveau solvant permettant de solubiliser la cellulose a été utilisée, il s'agit de la N-méthylmorpholine-*N*-oxyde, qui est utilisée en présence d'une petite quantité d'eau[96,10-105].

b). La structure cristalline

La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des Rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge[106-108,96,98]. Comme nous l'avons déjà souligné, la cellulose composée de zones amorphes et de zones cristallines, se présente sous la forme de micro-fibrilles de 2 à 6 µm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 µm et de longueur infinie. Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques :

$$(a = 8.35 \text{ Å}; b = 10, 3 \text{ Å}; c = 7.9 \text{ Å}; \beta = 84 ^\circ)$$

Structure d'une microfibrille



---- liaisons hydrogène associant latéralement les molécules en feuille

liaisons hydrogène empilant les feuilles en un réseau

Figure.8: structure d'un micro-fibrille

c). Les propriétés du polymère

La cellulose constituée uniquement d'un enchaînement d'unités glucopyranose n'existe pas. Certains sucres, tels que le galactose, le mannose et le xylose se trouvent incorporés dans les chaînes. La présence d'unités xylose au sein des fibres a été considérée comme responsable de la fragilité des liaisons glycosidiques dans lesquelles elles sont engagées[96].

La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranose constituant une chaîne de cellulose. La cellulose n'est pas iso-moléculaire mais possède une faible polydispersité. Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranose est d'environ 15000, alors que pour la cellulose du bois elle peut atteindre 10000.

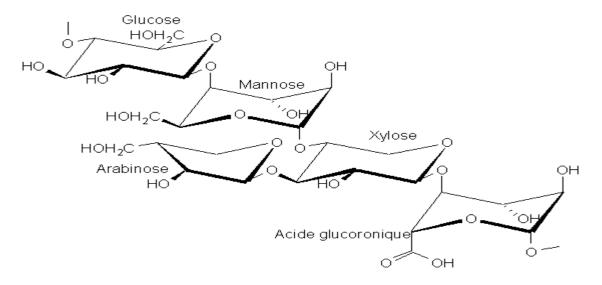
III.2.5.2 Les hémicelluloses

Il existe une grande variété **d'hémicelluloses** dont les chaînes sont constituées de sucre (oses) divers tels que les **pentoses** (xylose, arabinose) qu'on trouve en grande quantité dans les feuillus, les **hexoses** (**glucose**, **mannose**, **galactose**) particulièrement dans les résineux, ainsi que des acides uroniques. Ces chaînes peuvent être linéaires ou ramifiées selon le cas.

De plus, les hexoses qui les composent possèdent une structure moins stable que le glucose en position chaise. La stabilité des pentoses est encore moins bonne, ce qui explique la plus grande fragilité chimique démontrée par les hémicelluloses.

Ce sont des polymères ramifiées dont les degrés de polymérisation sont de l'ordre de quelques centaines. Les hémicelluloses sont liées à la lignine et à la cellulose La figure 10.

La figure 9 suivante montre un exemple d'hémicellulose.:



La figure .9 : un exemple d'hémicellulose

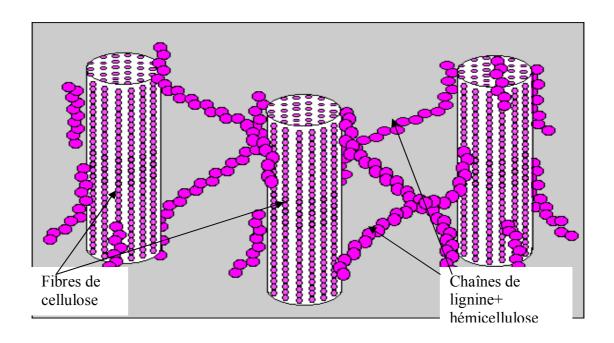


Figure.10 :Liaisons des hémicéllulose '' xyloglucanes'' et des fibrilles de cellulose.

Les xyloglucanes semblent jouer un rôle important dans la constitution des végétaux.

III.2.5.3 Les lignines.

Les lignines sont des bio-molécules végétaux synthétises au cours du métabolisme phénolique pour les squelettes en C_6C_3 . Les lignines sont responsables de la cohésion des tissus et de la rigidité dans le bois. Les études

structurales des lignines par RMN ¹³C à 2D et 3D, ont montré que malgré la présence de nombreux carbones asymétrique, les lignines ne présentent aucune activité optique, ce qui les rend assez uniques parmi les substances naturelles [109].

Au niveau industriel, les lignines sont responsables de la coloration des pâtes à papier et du blanchement visent ces composants de la biomasse végétale. Les lignines sont des polymères réticulées amorphes à haut poids moléculaire.

a) Structure des lignines

Les lignines peuvent exister sous trois monomères.

_+

Figure.11 : les trois monomères constituants de la lignine

D'après des études spectroscopiques par RMN ¹³C, les combinaisons des monomères des lignines possibles sont schématisées par la figure.(12) suivantes [110]

$$R_{\frac{1}{2}}$$
 $R_{\frac{1}{2}}$
 $R_{\frac{1}{2}}$

В-0 В-В

figure.12 : les combinaisons des monomères des lignines possibles

III.3. Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire de la canne de Provence a été l'objet de plusieurs études, dont les résultats sont donnés dans les tableaux suivants[111,112]

Composants élémentaires d'Arundo donax	% en poids à l'état sec et libre de cendre
Carbone	49.33
Hydrogène	05.99
Azote	00.30
Oxygène	44.38

Tableau :11 pourcentage en poids des Composants élémentaires d'Arundo donax

Composants de cendre d'Arundo donax	% en poids de cendre
SiO_2	50.77
CaO	07.74
$\mathrm{Al_2O_3}$	00.83
Fe ₂ O ₃	00.719
Na ₂ O	01.676
K ₂ O	20.55
MgO	07.66

Tableau:12 pourcentage en poids des Composants de cendre d'Arundo donax

III.4 Application d'Arundo donax

III.4.1Quelques utilisations industrielles caractéristiques d'Arundo donax « roseau géant » :

- 1) Pousses de bambou et l'Arundo donax sont utilisé en agroalimentaire.
- 2) L'Arundo donax et le bambou sont une biomasse pour la pulpe, l'éthanol (jusqu'à 160 gallons) et l'énergie électrique[90.87].
- 3) Fibre d'Arundo donax pour des composés, panneaux, plancher, faisceaux, traverses, meubles[79].
- 4) L'Arundo donax et le bambou sont des matières premières pour l'industrie presque de toutes les catégories de papier.
- 5) L'Arundo donax utilisé pour la fabrication des instruments musicaux [90]

- 6) Moisson annuellement ou bi-annuelle avec une production à partir de petits moulins de pulpe de30 à 500 tonnes par jour aux prix compétitifs
- 7) Plantation et moisson mécaniques disponibles.
- 8) Fibre de longue, mince, haute qualité pour les textiles non-tissés.
- 9) Reconversion des plantations des bambous et Arundo donax entre 25 et 120 ans.[84].
- 10) Utilisation large dans le monde artisanal[79].

Les roseaux reste un domaine large des recherches à différents axes biologie, médicine, physique, et industrielles[88].

III.4.2 Application des roseaux en épuration des eaux et traitement des boues:

L'épuration des eaux et le traitement des boues actives par les plantes aquatiques, spécialement les roseaux ou «roselières » est une technique très répondue dans le monde, après de longues études. Ils existent des sociétés pour l'installation des stations d'épuration des eaux usées domestiques ou industrielles. Le lit de séchage planté de roseaux est une alternative intéressante pour une gestion locale des boues[113]

III.4.2.1 Principe de fonctionnement

Il s'agit d'un procédé biologique à cultures fixées sur supports fins donc basé sur la percolation de l'eau usée au travers de massifs filtrants « racines de plantes aquatiques ou rhizomes» colonisés par des bactéries qui assurent les processus épuratoires. La technique est citée précédemment dans le chapitre de procédés des dépollutions.

III.4.2.2 Avantages d'application des roseaux en épuration.

- Adapté aux différentes collectivités.
- Pas de gestion contraignante des boues primaires.
- Par rapport à l'infiltration percolation : maintien de la perméabilité par les roseaux moins d'odeurs.

- Exploitation simple et peu contraignante en durée et complexité.
- Bien adapté au fonctionnement estival saisonnier.
- Rusticité du procédé : pas d'obligation de raccordement électrique si le dénivelé est suffisant.
- Bonne qualité de l'eau traitée par rapport au lagunage.
- Importante élimination de l'azote par nitrification et de phosphore.
- Faibles contraintes et coûts d'exploitation.
- Stockage des boues de façon conforme à la réglementation.
- Transformation, stabilisation et réduction du volume de boues.
- Minéralisation des boues et contrôle des nuisances olfactives.
- Facilité d'élimination du produit final (compost valorisant en agriculture).
- Maîtrise des coûts de gestion (stockage, traitement et élimination).
- Fiabilisation de la filière de traitement des eaux (contrôle de la masse de boues).
- Sécurisation de la filière boues.
- Excellente intégration paysagère.[114,113,60].

PARTIE PRATIQUE

IV Partie pratique.

IV.1 Préparation de l'adsorbant :

IV.1.1 Préparation physique :

L'Arundo donax récolté de la nature sous forme de canne. Les cannes coupées en des petites tiges de longueurs variées de 20 à 22 cm, puis divisés en deux le long de cette longueur. Bien lavé à l'eau du robinet pour se débarrasser des substances étrangères collées a la surface.

Après le lavage le matériau mis dans une étuve pendant 24 h à une température entre 98 à 105 C°.

Les petites coupées après séchage sont broyer à l'aide d'un broyeur à couteaux modèle SM100 avec un tamis de 1.25mm de taille des pores.

La taille des particules est de l'ordre de 1.25mm est la granulométrie minimale obtenue par le broyeur. Cette granulométrie est la même durant toute l'étude.

IV.1.2 Préparation chimique :

Des traitements chimiques sont effectués pour but d'amélioré la capacité de rétention des métaux[61,64,69].

Les traitements ont opéré de la même maniérée avec la même normalité indépendamment avec l'acide phosphorique H₃PO₄ 1N, l'acide sulfurique H₂SO₄ 1N défirent du traitement [69] et la soude NaOH 1N.

IV.1.2.1 Mode opératoire des traitements chimiques :

On prépare des solutions 1N (d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et de la soude).

On mélange chaque fois 250 cm³ de la solution choisie déjà préparée pour le traitement dans un ballon mono-cône 500 cm³ avec 70 g du matériau traité physiquement. A l'aide d'un chauffe ballon on laisse le mélange bouillire pendant une heure à reflue. Après refroidissement le mélange est filtré avec du papier filtre et du verre fritté, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité

du filtrat. La filtration c'est opéré avec une pompe à vide modèle et une fiole de filtration pour accéléré le travaille.

A la fin du traitement physique et chimique a été retenu quatre échantillons pour l'étude de la rétention des métaux lourds en milieux hydriques.

Les échantillons sont notés comme suite :

A.n: Arundo donax préparé physiquement non traité chimiquement.

A.H₃PO₄: Arundo donax préparé physiquement traité avec l'acide phosphorique.

A H₂SO₄: Arundo donax préparé physiquement traité avec l'acide sulfurique.

A.NaOH: Arundo donax préparé physiquement traité avec la soude.

L'eau distillée, utilisée durant tout notre travail pour la préparation des différentes solutions et pour les lavages des adsorbants, a un PH compris entre 5.6 et 5.8 mesuré à l'aide d'un PH-mètre type pH 330/SET-1 utilisé durant toute l'étude.

IV.2 Préparation des solutions d'adsorption du Plomb et Zinc. :

IV.2.1 Métaux étudies :

Vu la présence inévitable des (Plomb, Zinc). en l'environnement, soit dans plusieurs effluents industriels. Ou par application de ses deux métaux dans la vie quotidienne et leurs caractères très toxiques.

Nous avons choisi l'étude du Plomb et du Zinc pour but de minimisé leurs présences dans l'environnement.

IV.2.2 Solutions:

Pour préparer des solutions bien déterminées en ion Pb⁺⁺ et Zn⁺⁺ nous avons utilisé les sels suivants :

Pb(NO₃)₂: pesée 0.1582g dissoudre dans une fiole joggée de 1L d'eau distillée, pour avoir une concentration de 100mg/l

Zn(NO₃)₂, 4H₂O: pesée 0.4458g dissoudre dans une fiole joggée de 1L d'eau distillée, pour avoir une concentration de 100mg/l

Toutes les pesées des sels et matériaux, sont faites par une balance type SCALTEC modèle SBC31.

IV.3. Cinétique de l'adsorption :

La déterminer des cinétiques de l'adsorption des (Plomb, Zinc), c'est effectue à une température ambiante de 20°C celle du laboratoire au coure de l'étude.

Des solutions de 0.1L contenants les ions métalliques de concentration de 100mg/l sont mis en contact avec une quantité de 0.1g d'adsorbant dans un bêcher pour différents temps. Les utilisé 5, 10, 20, 40, 60(1h), 120(2h), 180(3h), 240(4h), 360(6h), 480(8h), 960(16h), 1200(20h), 1440(24h)minute, temps maximal d'étude pour attendre l'équilibre entre adsorbants et adsorbas. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation des solutions ; la vitesse d'agitation est fixée a 400tr/min la même pour toutes les contactes adsorbants/adsorbas.

Les solutions sont filtrées puis analysé les filtras à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique air-acétylène type Perkin Elmer modèle Aanalyst300 disponible au laboratoire de synthèse organique et catalyse de l'université Abou bekr Belkaïd Tlemcen.

La quantité du métal adsorbé par le roseau est déterminée par différence entre les concentrations initiales et finales pour chaque prélèvement des solutions.

IV.4. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption :

Le même protocole et même conditions de la mise en contact entre adsorbant/absorba est poursuivait à température ambiante à des pH variés; pH=2, pH=4, pH=5.7, pour but d'optimisation du phénomène d'adsorption.

IV.5. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption :

Le mélange adsorbant/adsorba est le même que de l'étude cinétique, avec des températures variantes ; T=10 C°, T=20C°, T=30 C°, T=50 C°.

On plus des suivist de la variation du pH durant les contacts adsorbant/adsorba sont effectues pour la majorité des études pratiques.

IV.6. Etude d'équilibre de l'adsorption :

Pour mesurer les équilibres de l'adsorption. Des volumes 0.1Lde concentration différente en ions métallique sont mis en contact avec une masse de 0.1gramme des matériaux. Les conditions sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption. :

IV.7.Dosage des métaux par spectrophotométrie d'adsorption atomique:

IV.7.1 Introduction:

Les méthodes de dosage des métaux lourds sont nombreuses, seulement chacune d'elles a fait l'objet de plusieurs modifications pour augmenter sa sensibilité. On peut citer alors : Polarographies, complexométries, calorimétrie. De nos jours, la nécessité d'avoir une sensibilité accrue fait tourner les chercheurs vers l'adsorption atomique[39, 29].

IV.7.2 Principe:

Le principe de l'adsorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définir par les niveaux d'énergie quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées. Les atomes à température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamental. Le passage à l'état excité se fait par un rapport d'énergie électromagnétique. Chaque atome ne peut absorber qu'un photon de

fréquence caractéristique de l'atome(lui permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur).

L'adsorption atomique consiste donc en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur[22,29]. L'adsorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$LogI_0/I = KLC$

Avec:

I₀: intensité de la radiation incidente.

I: intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L: longueur du chemin optique.

C: concentration de l'élément.

IV.7.3 Appareillage:

L'appareil de mesure comporte cinq constituants essentiels :

- Un générateur de photons : le plus répondu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser.
- Une cellule d'adsorption : elle est composée d'un nébuliseur et d'un brûleur, et produisant un gaz d'atomes libres. La température de la flamme (environ 2300°C), produite par mélange air-acétylène, conditionne ainsi l'atomisation de l'élément.
- Un monochromateur : son rôle est de sélectionner la longueur d'onde caractéristique de l'élément.
- Un détecteur photomultiplicateur : il mesure l'intensité lumineuse.
- Un circuit électronique : il traite et affiche les données, obtenues soit en absorbance ou converties en concentration grâce à un étalonnage automatique de l'appareil.

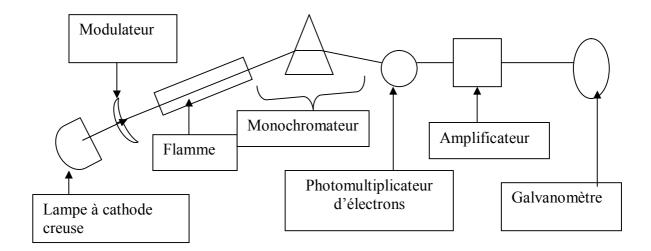


Figure.13: schéma de principe d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique.

IV.7.4 Protocole de dosage :

- Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer.
- Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur.
- Régler le zéro du détecteur en absence de radiation.
- Mesurer l'absorbance des standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser.
- Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.
- Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration à partir de la courbe d'étalonnage.

IV.7.5 Avantages de la méthode :

La spectroscopie d'absorption atomique présente les avantages suivants :

- Méthode sélective et universelle.
- Dosage de faible concentration.
- Grande sensibilité.
- Volume faible d'échantillon.

- Analyse rapide.
- Bonne précision.

En ce qui nous concerne, les concentrations instantanées des différents ions Pb⁺⁺, Zn⁺⁺, ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène type Perkin Elmer modèle AA.300, au laboratoire de chimie fine et catalyse pôle biologie université de l'université de Abou bekr Belkaïd Tlemcen.

Des dilutions étaient nécessaires pour les échantillons des solutions analysées pour toute concentration supérieure à 4 mg/L pour le Zinc, 10mg/L pour le Plomb, dans les conditions opérationnelles suivantes.

Métal	Longueur	Longueur de la	Intensité(mA)	Sensibilité(mg/L)
	d'onde(nm)	fente		
Plomb	217.0	0.7	9	0.19
Zinc	213.9	0.7	13	0.018

Tableau :13 les conditions opérationnelles appliquées durant de l'analyse par absorption atomique

IV.8 Analyse des matériaux :

IV.8.1 Analyse des matériaux par RX:

Une analyse par dispersion d'énergie aux rayons –X- est faite sur les quatre matériaux pour but de voir l'influence des traitements suggérés de point de vu structure. L'analyse est faite au centre universitaire de la willaya de El Aghout.

IV.8.2 Analyse des matériaux par IR :

Les techniques de spectroscopie Infrarouge sont traditionnellement employées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de connaître les sites d'adsorptions. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

IV.8.2.1 Méthode:

Les analyses infrarouges des matériaux en été effectuées à partir du spectre obtenu sur pastille de bromure de potassium KBr. La procédure de réalisation de la pastille est la suivante :

On broie ainsi intimement 93 mg de KBr pur avec 7 mg du matériau choisir à analyse.

Séchage est stockage du mélange au dessiccateur.

Une quantité de l'échantillon KBr-matériau sous forme poudre est disposée dans un moule à pastille.

Application d'une pression suffisante, environ 10 tonnes, pendant quelques minutes avec aspiration sous vide.

Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente. La pastille ainsi obtenue est fixée sur un support spécial et placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge type **Shimadzu FTIR8300.**

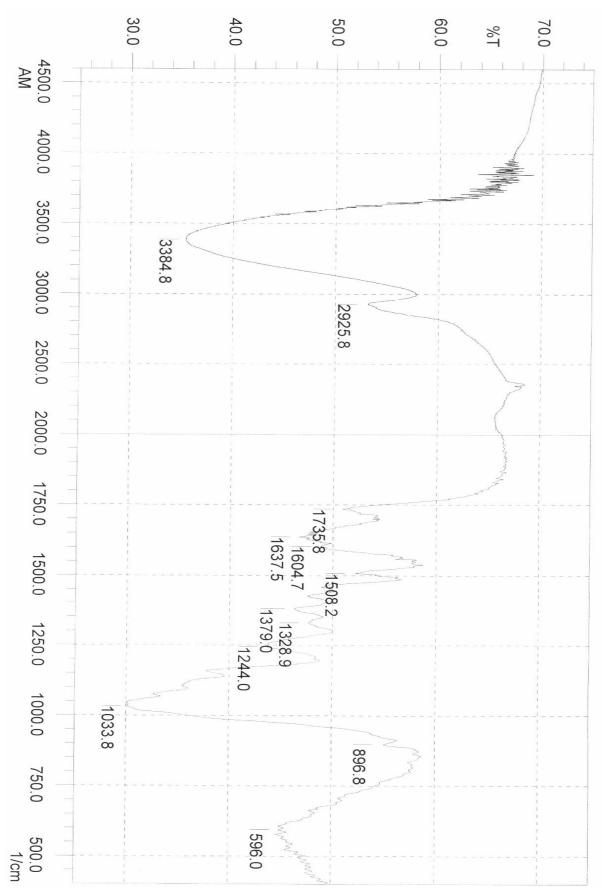


Figure.14: spectre Infrarouge de matériau A.n

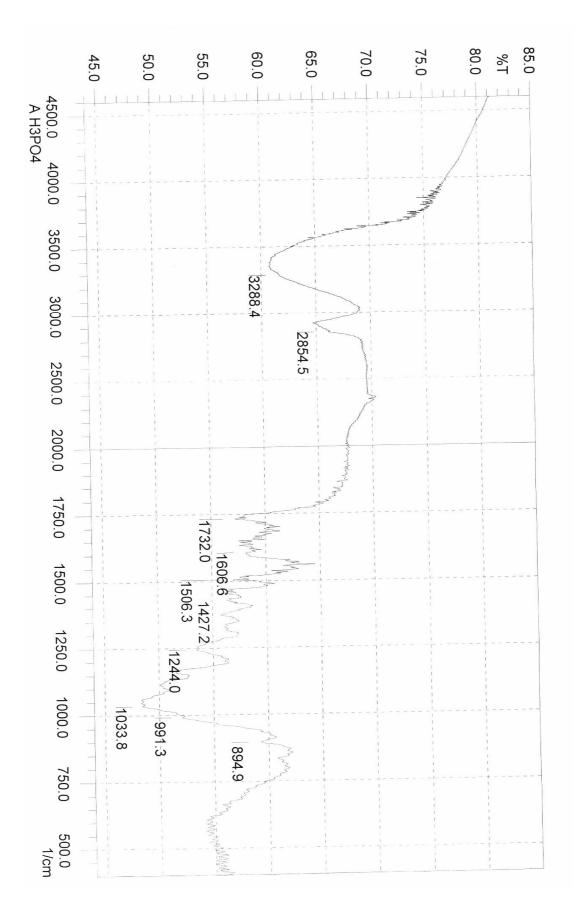


Figure.16: Spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.H₃PO₄

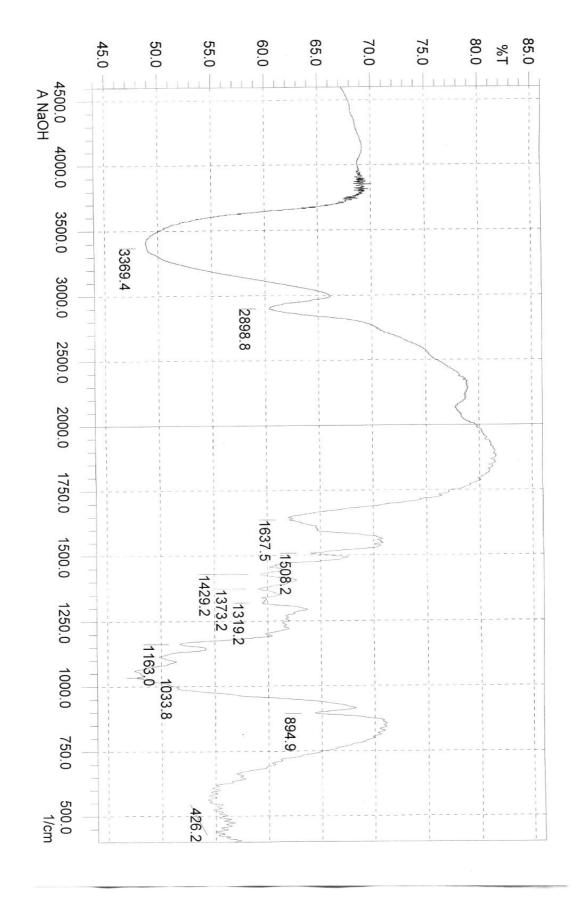


Figure.15 : Spectre Infrarouge de caractérisation du matériau A.NaOH

V. Résultats et Commentaires

V.1. Résultats de caractérisation de l'Arundo donax :

Comme nous l'avons indiqué dans la partie pratique, des analyses par diffusion d'énergie des Rayons X et par infrarouge, sont effectué pour but de savoir l'influence des traitements sur l'Arundo donax.

- 1)- Deux pics trouble présenté sur la figure.18 du spectre R-X de l'Arundo donax non traité chimiquement qui justifient la partie cristalline de cellulose présente en faibles quantités. Pour les autres trois états de l'Arundo donax traité chimiquement, les spectres R-X sont amorphes à 100%. Les traitements chimiques utilisé ont détruit toutes structures cristallines au sien du matériau.
- 2)- En ce qui concerne la caractérisation par IR, on observe les bandes caractéristiques présentées sur les figures (14, 15, 16, 17) suivantes :
 - v= 3288.4 à 3390.6 cm⁻¹ fréquences des vibrations des groupements hydroxyles(O-H).
 - v= 2854.5 à 2925.8 cm⁻¹ fréquences des vibrations des liaisons (C-H) des carbones saturés.
 - v= 1620 à 1680 cm⁻¹ fréquences des vibrations des doubles liaisons
 (C=C) n'apparais pas sur la figure 16 du matériau A.H₃PO₄.
 - v= 1450 à 1600 cm⁻¹ fréquences des vibrations des doubles liaisons
 (C=C) Aromatiques.
 - v= 1033.8 cm⁻¹ fréquences des vibrations des liaisons (C-O) des éthers, alcools, acides et des esters.
 - v= 900.7, 991.3, 896.8, 894.9 cm⁻¹ fréquences des déformations des liaisons (C-H aromatique) hors du plan.

Toutes ses bandes sont justifient vu la composition chimique très varies de notre matériau ; cellulose, hémicellulose, lignines, des acides, protéines, .).

La seule remarque qu'il faut noter est la disparition de la bande $v=1735.8 \, \text{cm}^{-1}$ par traitement avec l'acide sulfurique H_2SO_4 et avec la soude NaOH mais existe dans An est sans influence par H_3PO_4

V.2. Etudes Cinétiques :

Des temps très variables (entre t = 5 min à 10 jours) ont été cités dans la littérature aux études d'adsorption des métaux lourds en solution, pour déterminé le temps d'équilibre(temps nécessaire pour une adsorption maximal). Dans le cas des adsorbants végétaux les équilibres sont atteints après un temps assez court, il peut être atteint en quelques minutes[115]. Par exemple des études sur les sciures de Mangifera indica ont montré que le temps d'équilibre est de (1h)[114,62], pour les sciures (Pinus)roxburghii et de Cedrus deodara est de (0.5h) 30 minutes. Les études cinétiques sont effectuées à température ambiante. Le mélange adsorbant solution ayant une concentration des métaux est généralement agitée pendant des intervalles allant jusqu'à 24h.

Les résultats de l'étude cinétique sont exprimés en courbes qui donnent q=f(t), q(mg/g) la quantité du métal adsorbé par un gramme d'adsorbant, le temps(mn).

V.1.1. cinétique d'adsorption du Pb²⁺ et Zn²⁺ :

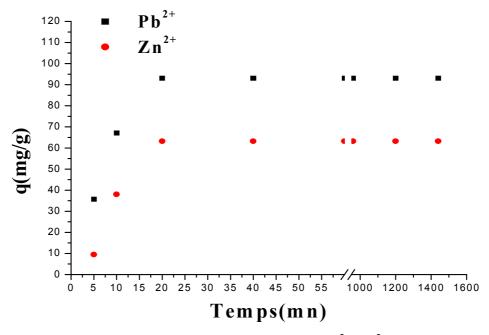


Figure.19: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} par A.n C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, PH=5.7, granulométrie de 1.25mm

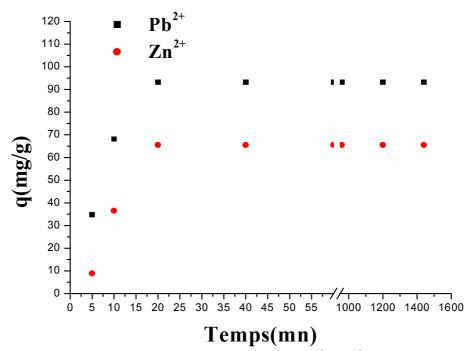


Figure.20: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} par $A.H_3PO_4$ C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, PH=5.7, granulométrie de 1.25mm

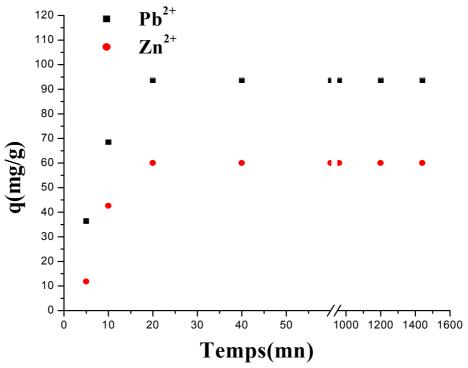


Figure.21: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} par $A.H_2SO_4$ C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, PH=5.7, granulométrie de 1.25mm

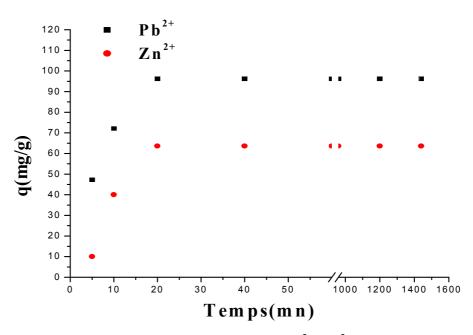


Figure.22: Cinétique d'adsorption du Pb²⁺,Zn²⁺ par A.NaOH C₀=100mg/L, m=1g/L, T=20°C, PH=5.7, granulométrie de 1.25mm

D'après les résultats expérimentaux de l'étude cinétique exposés par les figures(19-22). Le temps d'équilibre (temps nécessaire pour un maximum d'adsorption) est de 30 minutes, pour les quatre états du matériau (An, AH₃PO₄, A.H₂SO₄, A.NaOH), que sa soit avec le Plomb ou le Zinc.

Les taux d'adsorptions du Plomb en (mg/g) pour les quatre traitements de l'Arundo donax sont : $96.3(A.NaOH),93.1(An),\,93.7(H_2SO_4),\,93.2(H_3PO_4)$. Une variation entre 93.1 et 96.3mg/g. tandis que pour le Zinc : $65.5(A.H_2SO_4),\,63.2(An),\,63(A.NaOH),\,60(A.H_3PO_4)$. Une variation entre 60 et 65.5mg/g.

La différence des quantités adsorbées par l'Arundo donax entre le Plomb et le Zinc, laissons conclure que l'Arundo donax à une légère sélectivité pour l'adsorption du Plomb par rapport au Zinc.

V.3. Etude de l'influence du pH:

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de la fixation des adsorbants naturels. Cet effet important du pH rend d'ailleurs particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants dans la littérature, puisque les conditions employées de pH sont très variées. Afin d'éviter la précipitation des métaux en solution, le pH doit être ajusté à une valeur inférieure au seuil de précipitation.

L'influence de matériau traité et non traité sur le pH du milieu est représenté sur la figure (23) en fonction du temps, cette influence est observée pour les mélanges absorbant/adsorbât.

Les résultats de l'influence du pH sur le phénomène de l'adsorption sont exprimés dans les tableaux(24-31).

V.3.1. Influence du matériau traité et non traité sur le pH du milieu

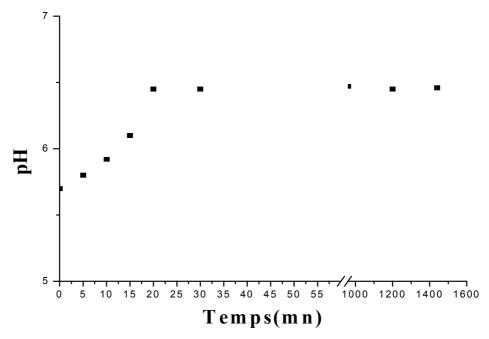


Figure.23: Influence du matériau traité et non traité sur le pH du milieu

62

Une augmentation du pH de 0.7 est observée pour les quatre traitements de l'Arundo donax seul dans l'eau distillé, tandis qu'une diminution du pH est marquée pour tous les mélanges adsorbants/adsorbas de 0.6.

V.3.2 Influence du pH sur l'adsorption du Pb²⁺ :

pН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	21.5	6.97	6.9
q _e (mg/g)	78.5	93.03	93.1

Tbleau.24. Influence du pH sur l'adsorption du Pb²⁺ par An C₀=100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

рН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	20.95	6.98	6.8
q _e (mg/g)	79.05	93.03	93.2

Tbleau.25: Influence du pH sur l'adsorption du Pb^{2+} par $A.H_3PO_4$. C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

рН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	16.04	6.46	47.3
q _e (mg/g)	83.96	93.54	93.7

Tbleau.26 : Influence du pH sur l'adsorption du Pb^{2+} par $A.H_2SO_4$. C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

pН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	17.77	5.44	3.7
q _e (mg/g)	82.23	94.56	96.3

Tbleau.27 : Influence du pH sur l'adsorption du Pb^{2+} par A.NaOH. C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

V.3.2. Influence du pH sur l'adsorption du Zn²⁺ :

pН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	39.1	35.12	36.8
q _e (mg/g)	60.9	64.88	63.2

Tbleau.28: Influence du pH sur l'adsorption du Zn²⁺ par An C₀=100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

рН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	39.9	36.8	40
q _e (mg/g)	60.1	63.2	60

Tbleau.29: Influence du pH sur l'adsorption du Pb²⁺ par A.H₃PO₄. C₀=100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

pН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	39.5	38.3	34.5
q _e (mg/g)	60.5	61.7	65.5

Tbleau.30: Influence du pH sur l'adsorption du Zn²⁺ par A.H₂SO₄. C₀=100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

pН	2	4	5.7
C _e (mg/L)	39.3	37.5	36.4
q _e (mg/g)	60.7	62.5	63.6

Tbleau.31: Influence du pH sur l'adsorption du Zn^{2+} par A.NaOH. C_0 =100mg/L, m=1g/L, T=20°C, granulométrie 1.25mm

- Pour l'adsorption du Plomb par l'Arundo donax avec les quatre traitements, les meilleurs taux d'adsorption sont atteints à pH= 5.7 avec les quatre traitements ; 96.3(A.NaOH), 93.7(A.H₂SO₄), 93.1(An) et 93.2(A.H₃PO₄) en mg/g, à pH=4 les adsorptions sont légèrement faibles par rapport à celles marqués à pH=5.7. La faible diminution des taux d'adsorption à pH=2 ; 83.96(A.H₂SO₄), 82.23(A.NaOH), 79.05(A.H₃PO₄),78.5(An) en mg/g, peut être justifier par la compétition entre les protons(H⁺) et les cations métalliques Pb⁺⁺.
- Pour le Zinc par rapport au Plomb les taux d'adsorptions sont avec une différence de l'ordre de 30mg/g, ce qui confirme la sélectivité de l'Arundo donax pour le Plomb. L'influence du pH sur l'adsorption du Zinc est très faible. L'adsorption maximale est éteinte à pH=5.7 avec 65.5mg/g(A.H₂SO₄).

La variation entre les quantités adsorbées est faible(0.02 à 5.5mg/g) que sa soit pour les pH ou l'Arundo donax avec les quatre traitements.

V.4. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption:

Selon la littérature, il semble que la capacité d'adsorption augmente avec la hausse de la température pour certain intervalle, puis diminue par la suite. Ces intervalles diffère d'un adsorbant à l'autre[114].

Les résultats de notre étude concernent l'influence de la température sur l'adsorption de l'Arundo donax sont exprimés dans les tableaux (32-39)

V.4.1 Etude de l'influence de la température a l'adsorption du Pb²⁺ :

T °C	10	20	30	50
C _e (mg/L)	6.78	6.9	6.99	7.12
$q_e(mg/g)$	93.13	93.1	93.01	92.88

Tableau.32: influence de la Température sur l'adsorption du Pb²⁺ par A.n.

T °C	10	20	30	50
$C_e(mg/L)$	7.38	6.8	6.65	8.81
q _e (mg/g)	92.62	93.2	93.35	91.19

Tableau.33: influence de la Température sur l'adsorption du Pb²⁺ par H₃PO₄.

T °C	10	20	30	50
$C_e(mg/L)$	7.23	6.3	4.62	8.16
q _e (mg/g)	92.77	93.7	95.38	91.84

Tableau.34: influence de la Température sur l'adsorption du Pb²⁺ par H₂ SO₄.

<i>T °C</i>	10	20	30	50
C _e (mg/L)	5.17	3.7	7.17	8.1
q _e (mg/g)	94.83	96.3	92.83	91.9

Tableau.35: influence de la Température sur l'adsorption du Pb²⁺ par NaOH.

Les résultats expérimentaux montre une influence légère sur l'adsorption du Plomb. Les taux d'adsorption varient entre un maximum de 96.7mg/g par le A.NaOH et un minimum de 91.19mg/g par A.H₂SO₄. les meilleurs rendement sont atteints aux ; $T=20^{\circ}$ C avec un rendement de 96.3% par le A.NaOH et à $T=30^{\circ}$ C avec un rendement de 95.38% par (A.H₃PO₄ et A.H₂SO₄)pour une concentration initiale en métal de $C_0=100$ mg/L. Les faibles rendements sont observés à $T=10^{\circ}$ C et $T=50^{\circ}$ C.

V.4.1 Etude de l'influence de la température a l'adsorption du Zn²⁺ :

T °C	10	20	30	50
C _e (mg/L)	34	36.8	37	34.25
q _e (mg/g)	66	63.2	63	65.75

Tableau.36: influence de la Température sur l'adsorption du Zn²⁺ par A.n.

T °C	10	20	30	50
C _e (mg/L)	36.25	40	36.25	36.5
q _e (mg/g)	63.75	60	63.75	63.5

Tableau37: influence de la Température sur l'adsorption du Zn²⁺par A. H₃PO₄.

T °C	10	20	30	50
C _e (mg/L)	36.25	34.5	36	41.5
$q_e(mg/g)$	63.75	65.5	64	58.5

Tableau38: influence de la Température sur l'adsorption du Zn²⁺par A. H₂ SO₄.

T°C	10	20	30	50
C _e (mg/L)	36	36.4	36	33.25
q _e (mg/g)	64	63.6	64	66.75

Tableau.39: influence de la Température sur l'adsorption du Zn²⁺ par A.NaOH.

En ce qui concerne l'adsorption du Zinc l'influence de la température est légère avec un maximum de 66.75%(A.NaOH) à T=50°C et un minimum de $58.5\%(A.H_2SO_4)$ à T=50°C.

V.5. Modélisation des adsorptions :

V.5.1. Introduction:

L'accumulation de la matière organique ou inorganique à l'interface solide-liquide est à la base de la plupart des réactions en surface.

L'adsorption est souvent un processus décrit en terme d'isothermes. Ces derniers représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants.

Toute fois, dans plusieurs études, la capacité maximale de fixation des métaux sur des adsorbants déterminée simplement sur la base des résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales et s'exprime en terme de quantité de masse d'adsorbant utilisé (mg métal g⁻¹ adsobant ou mmol métal g⁻¹ adsorbant).

V .5.2. Isotherme de Langmuir :

D'après Stumm et Morgan [113], la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que nombre de sites d'adsorption S, à la surface d'un solide devient occupé par l'adsorbât de la solution C_e . En employant une stœchiométrie 1:1, on peut obtenir l'équation de l'anguis à partire de l'équilibre suivant :

$$S + Ce \longrightarrow SC_e$$

$$b = [SCe]/[S*Ce]$$

Ou SCe est l'adsorbât sur un site d'adsorption, b constante d'équilibre. En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'adsorption St, l'expression ci-dessous peut alors être employée :

$$St=SC_e+S$$

En combinant les deux équations, on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$SC_e = b*St*C_e/(1+bC_e)$$

En définissant la concentration de surface «q et q_e » par l'expression cidessous :

q_e=S/masse d'adsorbant

q_m =St/masse d'adsorbant

On obtient l'expression générale de l'équation de Langmuir :

$$q_e = q_m bC_e / (1 + bC_e)$$

Les conditions pour la validité de cette isotherme d'adsorption sont les suivantes[114,29]:

- 1) L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une mono-couche.
- 2) Tous les sites d'adsorption sont équivalents et ses répartissions de manière uniforme à la surface
- 3) La capacité d'une molécule à s'adsorber à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas. On peut transformer l'équation sous une forme linéaire :

$$1/q_e = (1/q_m) + (1/bq_mC_e)$$

Selon l'équation $1/q_e = f(1/C_e)$, l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_m » et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre «b».

V .5.3. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante[29,114]:

$$q_e = KC_e^n$$

Ou q_e est la quantité d'adsorbât du métal en mg par gramme d'adsorbant, K est la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, C_e est la concentration de l'adsorbât en solution à l'équilibre, n mesure les non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption et est également généralement utilisable pour des solides ayant une surface hétérogène. Lorsque n=1, tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à une isotherme de Langmuir pour lequel $q_m \rightarrow \infty$.

Cette équation peut être linèarisée de la façon suivant :

V.5.4. Essai de modélisation des adsorptions des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sé:

V.5.4.1. Modélisation de l'adsorption par le modèle de Langmuir :

a) L'adsorption des ions Pb²⁺par An

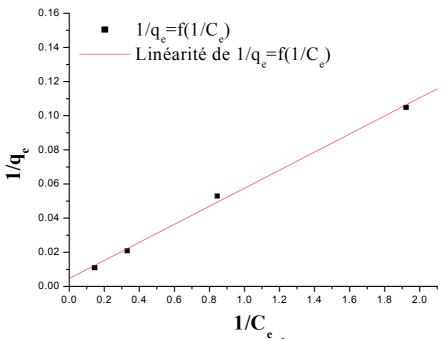


Figure.24: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par An ; Langmuir

b) L'adsorption des ions des Pb²⁺par A.H₃PO₄.

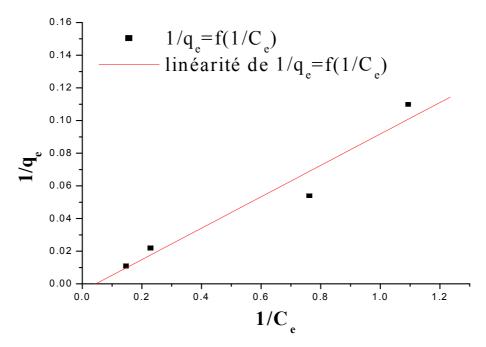


Figure.25: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par AH₃PO₄;Langmuir

c) L'adsorption des Ions Pb²⁺par A.H₂SO₄.

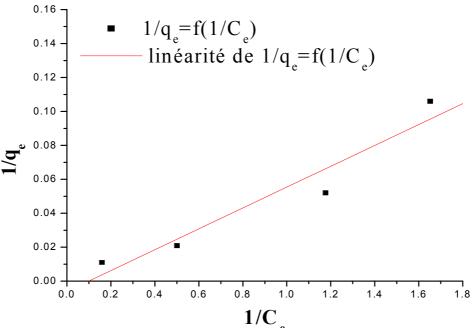


Figure 26: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par AH₂SO₄, Langmuir

d) L'adsorption des ions Pb²⁺ par A.NaOH.

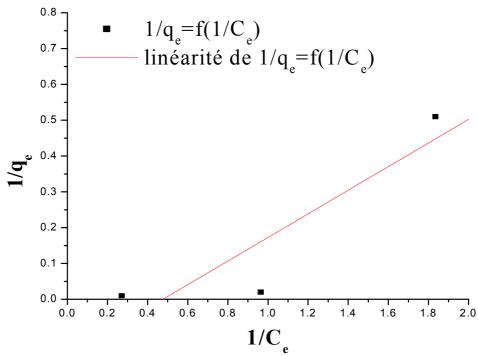


Figure.27: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par A.NaOH, Langmuir

e) L'adsorption ions des Zn²⁺par An

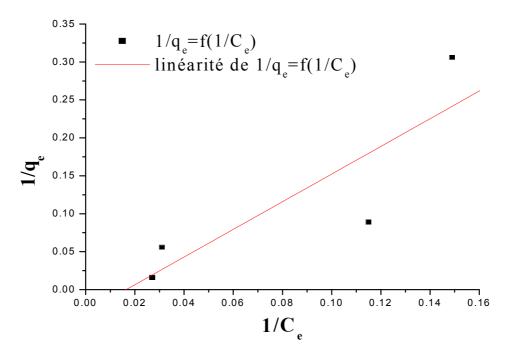


Figure.28: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par An, Langmuir

f) L'adsorption des Zn²⁺par AH₃PO₄.

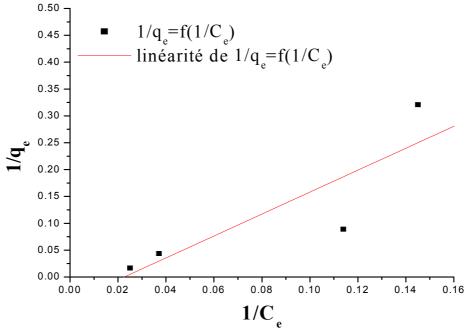


Figure.29: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par AH₃PO₄, Langmuir

g) l'adsorption selon Langmuir des Zn²⁺par AH₂SO₄.

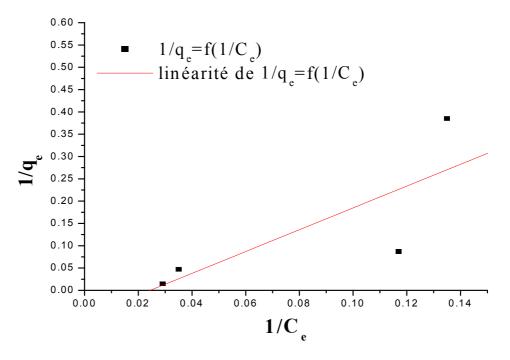


Figure.30: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par H₂SO₄, Langmuir

h) L'adsorption des ions Zn2+par A.NaOH.

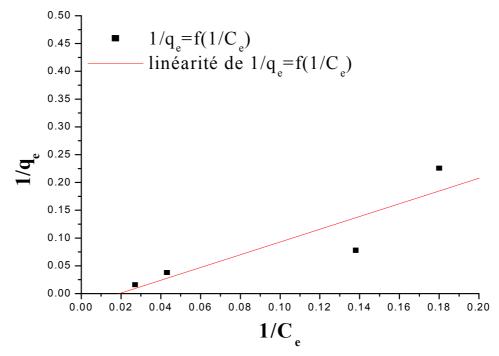


Figure.31: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par A.NaOH, Langmuir

D'après les figures (24-27) qui expriment $1/q_e$ = $f(1/C_e)$. La modélisation de l'adsorption des ions Pb^{2+} né applicable sur l'adsorption que par An, avec un q_m =113.51mg/g et b=0.1708 constante d'équilibre d'adsorption. pour l'Arundo donax avec les traitements chimiques les q_m sont négatives.

L'essai de modélisation de l'adsorption des ions Zn²⁺ par l'Arundo donax avec tous les traitements proposés par le modèle de Langmuir exploité sur les figures (28-31) a conduit à des valeurs des q_m négatives. Donc le modèle de Langmuir n'est pas valide pour dans ce cas d'adsorption.

V.5.4.2. Modélisation de l'adsorption par le modèle de Freundlich :

a) L'adsorption des ions Pb²⁺ par An

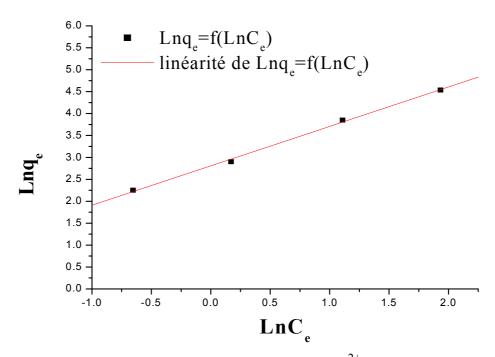


Figure.32: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par An, Freundlich

b) L'adsorption des ions Pb²⁺ par AH₃PO₄.

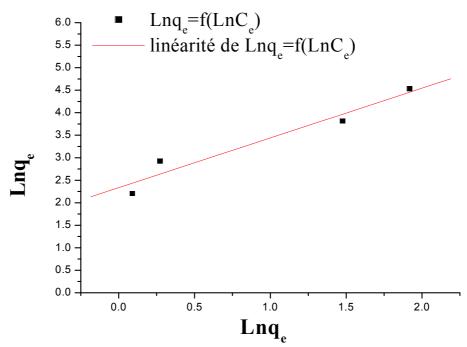


Figure.33: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par AH₃PO₄,Freundlich

c) L'adsorption des Ions Pb²⁺par A.H₂SO₄.

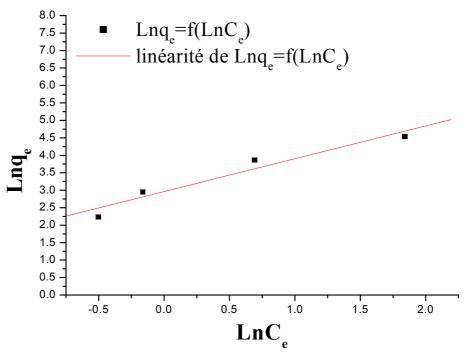


Figure.34:Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par A.H₂SO₄,Freundlich

d) L'adsorption des ions Pb²⁺ par A.NaOH.

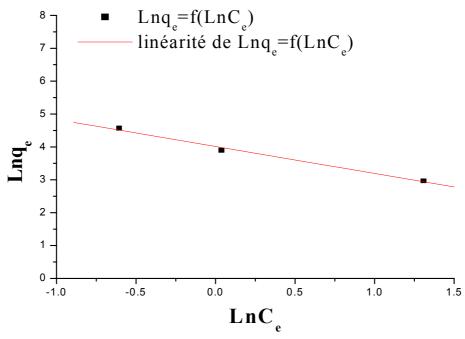


Figure.35: Modélisation de l'adsorption des Pb²⁺par A .NaOH, Freundlich

e) L'adsorption ions des Zn²⁺par An

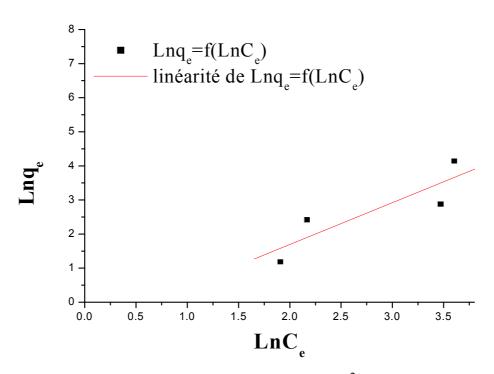


Figure.36: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par An, Freundlich

f) L'adsorption des Zn²⁺par AH₃PO₄.

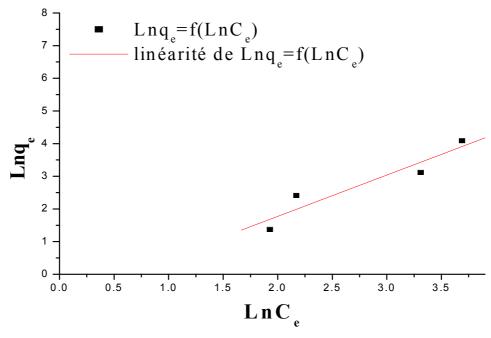


Figure.37: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par AH₃PO₄, Freundlich

g) l'adsorption selon Langmuir des Zn²⁺par AH₂SO₄.

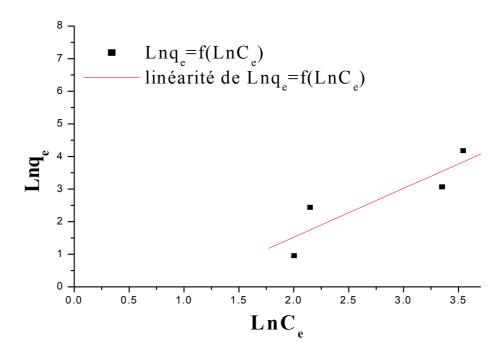


Figure.38: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par AH₂SO₄, Freundlich

h) L'adsorption des ions Zn²⁺par A.NaOH.

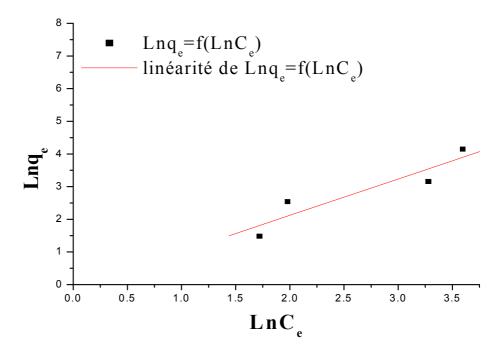


Figure.39: Modélisation de l'adsorption des Zn²⁺par A.NaOH, Freundlich

Pour la modélisation des adsorptions des ions Pb^{2+} par le modèle de Freundlich, les figures (32-35) expriment $Lnq_e=f(LnC_e)$ montrent que le modèle n'est valable que par An et AH_2SO_4 dont les constantes de Freundlich sont respectivement n=0.899, K=16.577et n=0.94, K=10.339.

En ce qui concerne le reste des cas d'adsorptions étudies soit pour les ions Pb^{2+} ou Zn^{2+} sur les figures (36-39), la constante de Freundlich $\mathbf{n} > \mathbf{1}$ ce qui implique les non-compatibilité du modèle de Freundlich avec les adsorptions.

V.6. Etude comparative:

- a) Les meilleurs rendements d'adsorptions sont obtenus pour la rétention du Plomb avec les quatre modes du traitement du roseau. Les maximums des rendements sont respectivement ;96.3% et 95.38% par A.NaOH à pH=5.7, température $T=20^{\circ}C$ et $A.H_2SO_4$ à pH=5.7, température $T=30^{\circ}C$, pH=5.7. Tandis que pour le Zinc les maximums d'adsorption avec les quatre modes de traitements sont atteints à pH=4, $T=20^{\circ}C$ de 64.88% par An et à $T=50^{\circ}C$, pH=5.7 de 66.75% par A.NaOH.
- b) La comparaison des traitements est un peut compliquer vu la variation des capacités d'adsorption aléatoire, mais d'une manière générale les rendements supérieurs sont atteints par An et A.NaOH.

c) Comparaison des capacités d'adsorption avec des sciures et des écorces de bois.

En ce qui concerne le Pb²⁺, une capacité maximale de fixation de 12 et de15 mg/g d'adsorbant ont été déterminé respectivement avec les sciures de *Tilia* et de *Picea* non-traitées chimiquement. Ces capacités d'adsorption peuvent être augmentées appréciablement par des traitements chimiques. Ainsi, une valeur de 224 mg/g de Pb²⁺ a été obtenus avec les sciures de *Picea engelmanii* ayant subi un traitement de phosphorylation. Une valeur maximale de capacité d'adsorption a été obtenue pour des essais menés en présence de 1000 mg/L des sciures de bois et avec de teneur initiale de 50 mg/L de Pb²⁺ est de 6.84 mg/g. Une étude réalisée sur 19 espèces d'arbre présentes en

Amériques du Nord, révèlent que les écorces les plus prometteuses pour enlever les métaux toxiques sont; *Alnus rubra, Prunus serotina, Acer rubrum, Acer saccharum, Pinus contorta, Sequoia sempervirens, Abies amabilis, Picea Sitchensis*. Les tests d'adsorption réalisés avec chacune des 19 espèces d'arbres à 10 g/L d'écorces ont montré des capacités situant entre 7,10 et 8,40 mg/g de Pb⁺² [114].

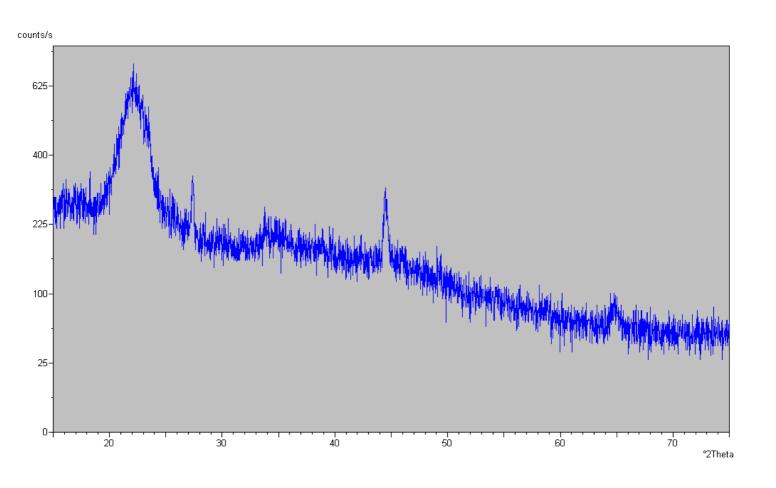
- Tous ces adsorbants naturels (des sciures et écorces de bois) que nous venons de cités à part les sciures de Picea engelmani traitement, présentent des capacités d'adsorptions du Pb^{2+} très faibles devant l'Arundo donax avec un maximum de 96.3mg/g à pH=5.7, $T=20^{\circ}C$ et 95.38mg/g à pH=5.7, $T=30^{\circ}C$.

Pour le Zinc avec les 19 espèces d'arbres que nous venons de citer pour la rétention du Pb²⁺ des testes d'adsorption réalisée à 10 g/L d'écorces ont montré des capacités comprises entre 1,10 et 2,80 mg/g de Zn²⁺. Des travaux ont été effectues sur l'adsorption de Zn⁺² portés sur des sciures de *Pinus desiflora* et de *Fagas crenata* traité au polyéthylènimine donnent une capacité d'adsorption de 60,1 mg/g, tandis que les mêmes sciures traitées au polyéthylènimine suivi d'une insertion d'un groupement dithiocarbamate ont améliorée l'adsorption à 77,8 mg/g[114].

Comme avec le Pb^{2+} , Les adsorptions par l'Arundo donax des Zn^{2+} comparées avec les écorces et les sciures des bois, donnent des résultats meilleurs ou équivalents à une

adsorption maximale de 66.75mg/g à T=50°C, pH=5.7 par A.NaOH.

Figure.18: spectre RX du matériau A.n



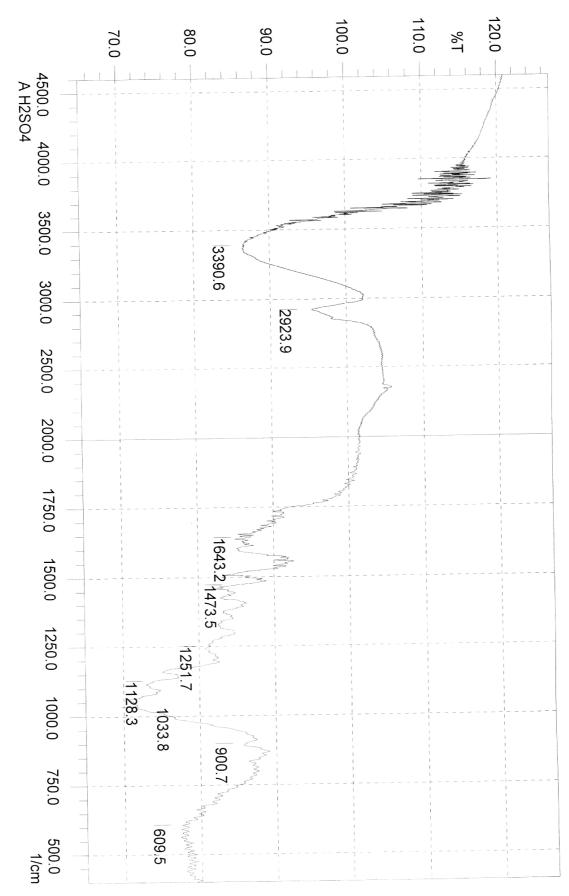


Figure.17: Spectre de caractérisation du matériau A.H₂SO₄

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE:

Globalement, notre travail à fait l'objet de plusieurs disciplines : chimie, biologie, génie des procédés et environnement, ce qui constitue pour nous une richesse importante pour la mise en œuvre éventuelle d'un procédé d'épuration des eaux basé sur l'utilisation de l'Arundo donax.

Les résultats obtenus lors de cette étude, à l'échelle du laboratoire, confirme l'intérêt technique et économique de l'adsorption par les adsorbants naturels par rapport aux procédés classiques dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Ainsi l'Arundo donax présente de multiples potentialités dans ce domaine.

L'étude bibliographique à permis de situer ce travail dans ce cadre général tout en distinguant les points importants. Nous avons ainsi mis en évidence les multiples potentialités de l'Arundo donax, les façons très différentes de ces applications pour l'environnement, soit par lagunage dans des stations d'épurations et des traitements boues actives ou par adsorption des ions métalliques comme but et une large disponibilité du matériau. Dans notre étude pratique nous avons visé la récupération des Pb²⁺ et Zn²⁺ en solutions aqueuses.

La caractérisation physico-chimique par analyse Infrarouge a montré que l'Arundo donax est un matériau très riche surtout en groupement hydroxyle responsable de l'échange cationique dans le cas général.

Dans un premier temps, nous avons préparé l'Arundo donax pour la rétention des Pb²⁺et Zn²⁺, une préparation physique suivie de trois traitements chimiques en ce basant sur les traitements cités dans la littérature et les moyens disponibles.

Après les traitements de l'Arundo donax, comme étude préliminaire nous avons identifié un paramètre très nécessaire côté technique et économique dans la recherche et la pratique ; Le temps d'équilibre « le temps nécessaire pour un maximum d'adsorption ». Pour l'Arundo donax le temps d'équilibre est 0.5h (30 minutes) dans tous les cas des traitements suggérés.

Une étude sur le pH du milieu à montre qu'; L'Arundo donax seul dans l'eau distillé fait augmenté le pH du milieu d'en virent 0.7, cette augmentation est due à l'adsorption des protons du milieu par l'Arundo donax. Un faible diminution du pH est observé lors de tous les mélanges(adsorbant/adsorbât) d'en virent de 0.8, cette baisse du pH est due à l'échange cationique proton métal. L'adsorption des Pb²⁺ et Zn²⁺ diminue à des PH faibles qui est à la compétition entre proton et cation métallique, les meilleurs taux d'adsorption sont obtenus à pH=5.7, T=20°C de 96.3mg/g (Pb²⁺/A.NaOH) et de 66.75mg/g(Zn²⁺/A.NaOH)à pH=5.7, T=30°C.

La température est pratiquement sans influence sur l'adsorption pour les domaines des températures étudier.

Un essai de modélisation des adsorptions par les modèles Langmuir ou nous avons montré que seul l'adsorption des cations de Plomb par le An est conforme au modèle de Langmuir avec un q_m théorique de 113.51mg/g et une constante d'équilibre d'adsorption b de 0.1708.

La modélisation des adsorptions par les modèles de Freundlich n'est valable que pour les ions Pb²⁺ par An et AH₂SO₄ dont les constantes de Freundlich sont respectivement **n=0.899**, **K=16.577et n=0.94**, **K=10.339**.

L'étude comparative à montré que : les Pb²⁺ sont mieux adsorbées que les Zn²⁺, cette observation est remarques avec

d'autres adsorbants naturels végétaux comme les sciures et les écorces de bois. De point de vu capacité d'adsorption, l'Arundo donax peut être classé parmi les meilleurs adsorbants en plus de sa vitesse de croissance, la double application a d'épuration des eaux et sont abondance.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Bibliane, L. production en masse de champignon filamenteux Rhisopus Arrhizus et études des capacités de bio-sorption du Mycélium à l'égand du Cadmium. Thèse de Doctorat de l'université Joseph FOURIER-Grenoble1.France,1990.
- [2] Fourest, E. Etude des mécanismes de bio-sorption des métaux lourds, les biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université de l'université Joseph FOURIER- Grenoble 1. France, 1993.
- [3] Grine, M. le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau. 561, 3-19,1993.
- [4] Leyganie, R. les métaux lourds dans l'air source, émission, mesure, effets. Pollution atmosphérique. Juil-Sept, 63-70,1993.
- [5] Nieboer, E and Richardson D.H.S. the replacemente of the non descript terun "heavy métal" by a biologically and chemicully significant classification of métal ions. Enviro, pollut (séries B), 1,3-26,1980.
- [6] Bauda, P. Accumulation et toxicité du cadmium chez les bactéries gram négatives : Rôle des enveloppes bactériennes. Thèse de Doctorat de l'université de Metz, France. 1986.
- [7] Richter, J. The soil as a rector. Modelling processes in the soil. Hannover, Allemagne. Catena. 1987, 192p.
- [8] Mesquita, M.E. Vieirae Silva, J.M. Domingues, H. compititive sorption of Cu and Zn by studge amended acid soils. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.
- [9] chevalier, P. Gestion de l'environnement en milieux urbain et industriel. Collection sciences de l'environnement. Québec. Université du Québec Téléuniversité. 1995.577p.

- [10] Bricova, O. Minkina, T. Krischenko, V et al. Biological activity of cakcareous soil under the heavy metals contamination. Compte rendu du 16 ^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.
- [11] plassard, F. Influence de la complexation sur la réaction de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration des eaux pluviales, Thèse de Doctorat. Villeurbanne. Université Claude Bernard Lyon1.1999, 141p.
- [12] Berti, W. Ryan, A. Use of phosphorus to inactivite Pb in contaminated soils. Compte rendu du 16^{ième} Congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998. 2p.
- [13] Cambier, P. charlatchka, R. Bourgeois, S. Selecting physical, chemical and biological indication of soil quality for degraded or polluted soils. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.
- [14] Martinelle, I. Influence des eaux de ruissellement pluvial et transfert de pollution associe dans le sol urbain. Thèse de Doctorat. Conception en bâtiment et techniques urbaines université de Lyon, France.1999.
- [15] Colandini, V. Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds. Thèse de Doctorat Pau. Université de Pau et de pays de l'Adour.1997. 161p.
- [16] Herbrard-Labit, C. Influence du compartiment bactérien sur le transfert du Zinc en milieu poreux non saturé. Expérience et modélisation. Thèse de Doctorat. Villeurbanne. INSA de Lyon, 1998, 306p.
- [17] Wood, J. Ions lourds, la pollution par les métaux. La recherche. 70.1976.
- [18] Bertrand-Kajewski, J.L Polluants des rejets urbains de temps de pluie : nature, concentrations, flux, caractérisation physico-chimiques, solides en suspension. Courts d'hydrologie urbaine. Villeurbanne : INSA URGC-HU.1998, 53p.

- [19] Pitt, R. Clark, S. Parmer, K. potentiel groundwater contamination from intentional and nonintentional stromwater infiltration –springfiel (USA): US. Environnemantal protection agency.1994, 187p.
- [20] Chocat, B. Cathelain, M. Mares, A. Et al. La pollution des aux rejets urbains par le temps de pluie : impacts sur les milieux récepteurs. La Houille blanche, revue internationale de l'eau Paris. SHF. 1994.vol.1/2.pp 21-34.
- [21] Ramade, F. Précis d'écotoxicologie. Collection d'écologie. Paris. Masson. 1992.304p.
- [22] Morlot, M. Aspect du Plomb dans l'environnement. Editions Lavoisie, 1996.
- [23] Chassad-Bouchand, C. L'ecotoxicologie. Que sais-je? Paris. 1995.128p.
- [24] Pagotto, C. Étude sur l'emission et le transfert dans les eaux et dans les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de Doctorat. Poitiers. Université de Poitiers, 1999,252p.
- [25] Potelon, J. L. La qualité des eaux destinées à la consomation humaine: Guide de lecture et d'interprétation des analyses. La lettre du cadre térritorial. Voiron.1993,156p.
- [26] Yaron, B.Calvet, R. Prost, R. soil pollution. Processus and dynamic. New York: springer .1996.313p.
- [27] Singh,D. K. Saksena D.N. Tiwari D.P.1994. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions. India J. Environ Health,36,272-277.
- [28] Diard, P. Etude de la biosorption du Plomb et du Cuivre par des boues de station d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contrecourant. Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [29] Ben Guella Bellkacem, M. Elimination du Cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant la chitine. Mémoire de Magistère, Ctalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen. 1999.

- [30] Babiche, H et Stotosky, G. Heavy metal toxicité to microbe mediatel ecologie processus: a review and potentiel application to regulatory polices. Environ. Res, 36, 111-137, 1985.
- [31] Goujours,D. la pollution des milieux aquatiques. Aide mémoire. Paris : Tec et Doc Lavoisier.1993,212p.
- [32] Tayler, G. Uptake, retention and toxicity of heavy matals in linchens water, air, soil pollution, 47, 321-333, 1981.
- [33] Barcol, J. And poschenrieder. Plant water relation as affected by heavy metal stress. Journal plant Nutrition, 13,1-37,1981.
- [34] Haguenoer, J-M et Furon, D. toxicologie et hygiene industrielle. Tome1. Technique et documentation, Lavoisier, 1981.
- [35] Onyatta, J.O. Buang, P. M. The influence of potassium chloride on Cadmium release from selected tropicals soils. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de la science de sol. Montpellier. Aout.1998.5p.
- [36] Ross, I. S. Townsley, C.C. The uptake of heavy metals by filamentous fungi. Immobilisation of ions by biosorption H. Eccles and S.Hunt(Eds) 49-58,1986.
- [37] Benaissa, H. la pollution des eaux par les métaux lourds. Un problème d'activité publiée dans les actes du 2^{ièmme} colloque National climat-Environnement, Oran 24-25 Décembre, 1995.
- [38] Boudien, N. Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Mémoire de Magistère ENP Alger, Algrérie.1997.
- [39] Iddir, F. Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu(II) et Zn(II). Mémoire de Magistère ENP, Alger, Algérie, 1983
- [40] Tolba, K-M. Danger-métaux à l'œuvre. Programme des nations unies pour l'environnement, résumé de Presse,1980.
- [41] Décret exécutif N°93-160 Du 10juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.

- [42] Kaïd, M. Synthèse et caractirisation d'acide Alkyldiphosphonque et Diaminoalkyl tetraphosphoniques, Application al'extraction des acétates du Cu(II), Zn(II), Mn(II), Mémoire de Magistère, catalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen, Algérie. 2001
- [43] Nouvelles technologies de traitement des eaux usées Rapport du comité. Bibliothèque nationaledu Québec, 2001 ISBN 2-550-38624-8 Envirodoq: ENV/2001/0452
- [44] Memento technique de l'eau, neuvième édition. Tome 1. Degrémout 1989.
- [45] Alloway, B. J. Singh, B. Boucherau. The use of adsorptive minerals, to minise the Uptake of cadium by food corps on contaminated land. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Aôut 1998.2p.
- [46] Azzoug,S. Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CuII/Ag. Thèse de magistère U.S.T.H.B Alger,1995.
- [47] Gouddeau.J.C. valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites. II^{ième} séminaire national sur la chimie Université d'Oran 18-20 novembre,1985. recueil des séminaire.
- [48] Tsezos,M and Volesky,B. The mécanisme of Uranium biosorption by Rhizopus Arrhizus. Biotechnol. Bioeng,23,239-246,1984.
- [49] Gras, A et Arrabit, G. Initiation à la chimie modèrne. Editions Eugène Belin, 1996.
- [50] Mullen, M.D, Wolf, D.C, Ferris, F.G, Beveridge, T. J, Flemming, C.A. and Bailey, G.W. Bactérial sorption of heavy metals. Applied and Environmental Microbiology, 55, 3143-3149.1989.
- [51] Norberg, A.B and person, H. Accumulation of heavy meta ions by Zoogloea ramigera. Biotechnol. Bioeng, 23, 239-246, 1984.
- [52] Brady D. Letobele B. Duncan J,R and RoseP,D. Bioaccumulation of heavy metals by Scenedesmus, Selenastrum and Chlorella algae. Water, 20,213-218;1994.

- [53] Brierly C.L, Bioaccumulation of metal-contaminated surface and groundwaters. Geomicrobiol, J, 8, 201-223, 1991.
- [54] Guibal E, Roulph Ch. Fixation de l'Uranium par Champignons filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement chargées. Journal Français d'Hydrologie,21.229-240.1990.
- [55] Kuyucak N. Volesky B. Accumulation of Cobalt by marine alga. Biotechnol. Bioeng.33.315-322,1989.
- [56] DESNOUS S.1998. le Plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS DEP. Université de Pcardie, Amiens,52p S.1998.
- [57] http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-2611.pdf. G. Miquel "Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé" (365 p.), rapport N° 261 du Sénat, 2001.
- [58] GUTHRIE J.D., 1952. Ion exchange cottons. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2187-2189.
- [59]Christian Haydn. L'ASSAINISSEMENT INDIVIDUEL PAR LAGUNAGE ou comment transformer les détergents en poissons.(Publié dans le bulletin du CEAH n°31,oct-déc 98).
- [60] Office International de l'Eau janvier 2000
- [61] VAISHYA R.C., PRASAD S.C., 1991. Adsorption of copper (II) on sawdust. Indian J. Environ. Protection, 11, 284-289.
- [62] AJMAL M., KHAN A.H., AHMAD S., AHMAD A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. Wat. Res., 32, 3085-3091.
- [63] BRYANT P.S., PETERSEN J.N., LEE J.M., BROUNS T.M., 1992. Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. Appl. Biochem. Biotechnol., 34/35, 777-788.
- **[64]** HOLAN Z.R, VOLESKY B, 1995. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. Appl. Biochem. Biotechnol, 53, 133-146

- [65]. AJMAL M., RAO R.A.K., SIDDIQUI B.A.,1996. Studies on removal et recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. Wat.Res., 30, 1478-1482.
- [66] MORITA M., HIGUCHI M., SAKATA I., 1987. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. J. Appl. Polymer Sci., 34, 1013-1023.
- [67] SHUKLA S.R., SAKHARDANDE V.D., 1990. Cupric ion removal by dyed cellulosic materials. J. Appl. Polymer Sci., 41, 2655-2663.
- [68] SHUKLA S.R., SAKHARDANDE V.D., 1991. Novel method of using reactive dyes for effluent treatment. Am. Dyest Rep., 80, 38-42.
- [69] Blais, J.F. Salvano, E. Hammy, F et Mercier, G. Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du Plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux. J. Enviro. Eng. Sci.1:265-273. 2002.
- [70] Basso M. C. (2001). Tesis doctoral (en preparación). Universidad de buenos Aires.
- [71] Ahmedna M., Johns M. M., Clarke S. J., Marshall W. E., Rao R. M. (1997). Potential of agricultural by product based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. J. Sci. Food Agric. 75, 117-124.
- [72] Bahrton A. (1998). Preparation of activated carbons from a fast growing tree species, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.
- [73] Blanco Castro J., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4166-4172.
- [74] Heschel W., Klose E. (1995). On the suitability of agricultural byproducts for the manufacture of granular activated carbon. Fuel 74, 1786.
- [75] Razvigorova M., Budinova T., Petrov N., Minkova V. (1998). Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. Wat. Res. 32, 7, 2135-2139.

- [76] Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. Carbon 37, 1207-1214.
- [77] Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M., Wartelle L. H., McAloon A. (2000). Acid activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsortive properties and estimated cost of production. Bioresourse Technology 71, 87-92.
- [78] INBAR. International Network for Bomboo And Rotin. 6 Novembre 1997. à Beijing, Chine.
- [79] Dudley, T. Foreign Exploration for Biological Control of Arundo donax. CalEPPC News, Volume 8, Number 4. 2000.
- [80] Hoshovsky, M. The Nature Conservancy, Element Stewardship Abstract for Arundo donax
- **[81]** Douce, R. S. 1993. The Biological Pollution of *Arundo donax* in River Estuaries and Beaches.In: Jackson, N.E., P. Frandsen, S. Douthit (eds.), Nov 1993, *Arundo donax* workshop proceedings, pp 27-33, Ontario, CA. Available via the INTERNET: http://www.ceres.ca.gov/tadn/TA proceedings.html
- [82] Frandsen, Paul R. 1997. Team Arundo: Interagency Cooperation to Control Giant Reed Cane (Arundo donax). Pages in James O. Luken and John W. Thiert, editors. Assessment and Management of Plant Invasions. Springer, New York, USA.
- [83] Boose, A. B., and Holt, J. S. 1999. Environmental Effects on Asexual Reproduction in Arundo donax. Weed Research 39: 117-127.
- [84] Perdue, E. de R., Jr., donax d'Arundo: Source des roseaux musicaux et de la cellulose industrielle, agricole Service de U. S de service de recherches d'agriculture, Beltsville, MD, 1958 pages 17-30.
- [85] Anderson, K. Native Californian Cultivators. In: Carolyn Merchant (eds.), Green Versus Gold: Sources in California's Environmental History. Washington, D.C: Island Press.
- [86] www.plantes-ornementales.com.

- [87] Abd.Latif, M., A.Ashaari, K. Jamaludin, and J. Mohd. Zin. 1993. Effects of anatomical characteristics on the physical and mechanical properties of Bambusa bluemeana. Journal Tropical Forest Science 6(2): 159-170.
- [88] New Developments in the Giant Reed (*Arundo donax*) and Bamboo Two Highly Productive Biomass Crops for Food, Fuel and Fiber S.H. Woods, and J.E. Woods*West Wind Technology, 520 Old Riceville Road, Athens, TN 37303
- [89] Matilija Canyon Arundo Donax Survey Final Report January 30, 2002
- [90] E.Obataya et M.Norimoto, société de J.Acoustical de l'Amérique, 106 (2), 1106-1110(1999).
- [91] E.Obataya, T.Umezawa, F.Nakatsubo et M.Norimoto, Holzforschung, 53 (1),63-67(1999).
- [92] E.Obataya, PIPERS, 205, 82-84(1998). Dans le Japonais.
- [93] Neel J. (1965). Exposés de chimie macromoléculaire : Structure chimique des polyosides. Paris, Gauthier-Villars.
- [94] Pigman, W., D, H. Horton et al. (1970). The Carbohydrates. New York, Academic Press.
- [95] Bikales, N. M. and L. Segal (1971). Cellulose and Cellulose Derivatives. New York, Wiley-Interscience.
- [96] Nevell, T. P. and S. H. Zeronian (1985). Cellulose Chemistry and its Applications. New York, Ellis Horwood Limited.
- [97] Wilson, J. D. and J. K. Hamilton (1986). "Wood Cellulose as a Chemical Feedstock for the Cellulose Esters Industry." Journal of Chemical Education 63(1): 49-53.

- [98] Sjostrom, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. San Diego, Academic Press, Inc.
- [99] Fenger, D. (1994). "Fascinated by a chain molecule." Makromolecular Chemie, Macromolecular Symposium 83: 311-323.
- [100] David, S. (1995). Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres. Paris, CNRS.
- [101] Chanzy, H., P. Noe, et al. (1983). "Swelling and dissolution of cellulose in amine oxide/water systems." Journal of Applied Polymer Science 37: 239-259.
- [102] Katrib, F. A., G. Chambat, et al. (1988). "Utilisation du solvant organique N-méthyl morpholine N-oxyde pour la solubilisation et la séparation des composés du bois." Cellulose chemistry and technology 22: 305-314.
- [103] Michels, C., H. Kramer, et al. (1994). "Beitrag zur Loslichkeit von Cellulose in Aminoxiden." Das Papier 48(3): 107-110.
- [104] Gilbert, R. D. (1995). "Making strong cellulose fibers." Chemtech: 44-48.
- [105] Madson, M. A. and M. S. Feather (1979). "The acid-catalyzed decarboxylation of D-xyluronic, D-galacturonic, and D-glycero-D-gulo-hepturonic acid." Carbohydrate Research 70: 307-311.
- [106] Sundararajan, P. R. and R. H. Marchessault (1979). "Bibliography of crystal structures of polysaccharides." Advances in carbohydrates chemistry and biochemistry 36: 315-332.
- [107] Emsley, A. M. and G. C. Stevens (1994). "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose." Cellulose chemistry and technology 1: 26-56.
- **[108]** P. Dais, S.Vlachou et FR. Taraval, « ¹³C nuclear magnetic relaxation study of segmental dynamics of the Heteropolysaccharide pullulan in dilute solution » Bimacromolecules, **2**, 2001,1137-1147.

- [109] C.Vanhaverbeke, A.Heyrand, W.Achouak et T.Heulin, "structural analysis of the exopolysacaride from Bukholderia caribensis strain MWAP71" Carbohydr.res., 334,2001,127-133
- [110] M.C.Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman. Traitement de Aguas contaminadas con metales pesacos mediante cardones activados obtenidos de un precursor renovable.vol5,2001. Impreso en Argentina. ISSN 0329-5184.

[111] Alain LIENA1989 et 1992 à Bourg-Argental (Loire) RD du CEMAGREF Institut de Recherche pour l'Agriculture et l'Environnement, de Lyon, 1999

- [112] Le feuvre, J. C. l'Evolution des Systèmes Naturels et Modifiés du Musée National de l'Histoire Naturelle, Paris. Rev. Sci. Eau / J. Water Sci. 12(2): 285-315
- [113] Stumm, W. Morgan, J. J.,1996. The solid-solution interface. In: "Auatic chemostry chemical equilibria and rates in naturel waters", Wiley interscience, Schnoor, J. L., Zehnder, A.[ed], pp.519-526.
- [114] Fiset, J.F. Blais, J. F. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, R. Revu sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. REVU DES SCINCES DE L'EAUX. Rev. Sci. Eau 13/3(2000) 323-347.
- [115] RANDALL J.M., HAUTALA E., WAISS AC., 1974b. Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural bypro-ducts, Proceedings of the 4 th Mineral Waste Utilisation Symposium. Chicago, Illinois, pp. 329-334.

Annexes

Tableau.14 : Etalonnage de l'appareillage pour le dosage du Pb.

C(mg/L)	2	5	10	20
Absorbance	0.002	0.012	0.029	0.057

Tableau.15 : cinétique d'adsorption du Pb²⁺ par A.n.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	120 0	1440
C(mg/L)	64.3	32.8	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
q(mg/g)	35.7	67.2	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1

Tableau.16: cinétique d'adsorption du Pb par A.H₃PO₄.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	65.2	31.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
q(mg/g)	34.8	68.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2

Tableau.17: cinétique d'adsorption du Pb par A.H₂ SO₄.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	360	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	63.6	31.5	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
q(mg/g)	36.4	68.5	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2	93.2

Tableau. 18: cinétique d'adsorption du Pb par A. NaOH.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	56.7	27.9	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
q(mg/g)	43.3	72.1	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3

Tableau.19: Etalonnage de l'appareillage pour le dosage du Zn.

C(mg/L)	0	0.5	2
Absorbance	0	0.1	0.58

Tableau.20: cinétique d'adsorption du Zn par A.n

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	90.5	62	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8
q(mg/g)	9.5	38	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2	63.2

Tableau.21: cinétique d'adsorption du Zn par A.H₃PO₄.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	88.2	57.4	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
q(mg/g)	11.8	42.6	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60

Tableau.22: cinétique d'adsorption du Zn par A. H₂ SO₄.

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	91.1	63.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
q(mg/g)	8.9	36.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5

Tableau.23: cinétique d'adsorption du Zn par A. NaOH

t(mn)	5	10	20	40	60	120	180	240	360	480	960	1200	1440
C(mg/L)	90	60	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
q(mg/g)	10	40	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6

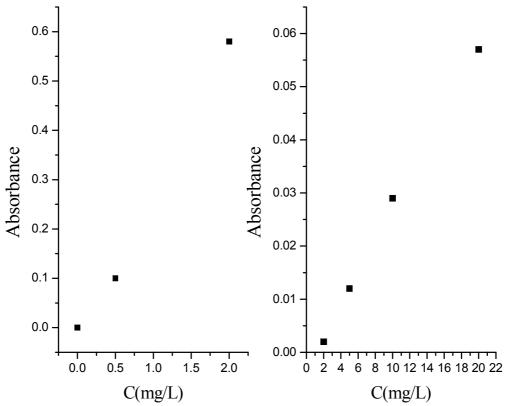


Figure.41: courbe d'étalonnage pour le dosage du Zn

Figure.40: courbe d'étalonnage pour le dosage du Pb

Tableau.41: L'adsorption du Pb par A.n

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
$C_e(mg/L)$	0.52	1.185	3.03	6.9

q _e (mg/g)	9.48	18.15	46.96	93.1
$1/C_e$ (L/mg)	1.923	0.844	0.33	0.145
$1/q_e(g/mg)$	0.105	0.053	0.021	0.011
Ln C _e	-0.654	0.170	1.109	1.932
Ln q _e	2.249	2.899	3.849	4.534

Tableau.42: L'adsorption du Pb par A.H₃PO₄.

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
$C_e(mg/L)$	0.92	20	8.75	35
q _e (mg/g)	9.08	17.37	41.25	65
$1/C_e$ (L/mg)	1.087	0.05	0.114	0.029
$1/q_e(g/mg)$	0.11	0.056	0.024	0.015
Ln C _e	-0.083	2.99	2.169	3.555
Ln q _e	2.206	2.855	3.72	4.174

 $Tableau.43: L'adsorption \ du \ Pb \ par \ A.H_2SO_4.$

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
C _e (mg/L)	0.61	1.7	4	65.5
q _e (mg/g)	9.39	18.3	46	34.5
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	1.639	0.588	0.25	0.015
$1/q_e(g/mg)$	0.106	0.546	0.022	0.029
Ln C _e	-0.494	0.531	1.386	4.182
Ln q _e	2.236	2.907	3.829	3.541

Tableau.44 : L'adsorption du Pb par A.NaOH.

$C_0(mg/L)$	20	50	100
$C_e(mg/L)$	1.09	2.08	23.5
$q_e(mg/g)$	18.91	47.92	76.5
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	0.917	0.481	0.043
$1/q_e(g/mg)$	0.053	0.021	0.013
Ln C _e	0.086	0.732	3.135
Ln q _e	2.940	3.87	0.013

Tableau.45 : L'adsorption du Zn par A.n.

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
$C_e(mg/L)$	6.73	17.46	32.13	36.8
q _e (mg/g)	3.27	2.54	17.87	63.2
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	0.149	0.057	0.031	0.027

$1/q_e(g/mg)$	0.306	0.394	0.056	0.016
Ln C _e	1.907	2.860	3.470	3.605
Ln q _e	1.185	0.932	2.883	4.146

 $Tableau.46: L'adsorption \ du \ Zn \ par \ A.H_3PO_4.$

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
C _e (mg/L)	6.88	17.15	28.7	34.5
q _e (mg/g)	3.12	2.85	21.3	65.5
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	0.145	0.057	0.037	0.029
$1/q_e(g/mg)$	0.321	0.351	0.044	0.015
Ln C _e	1.629	2.842	3.310	3.541
Ln q _e	1.139	1.043	3.119	4.182

Tableau.47 : L'adsorption du Zn par $A.H_2SO_4$

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
C _e (mg/L)	7.4	17.15	28.7	40
q _e (mg/g)	2.6	2.85	21.3	60
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	0.135	0.057	0.037	0.025
$1/q_e(g/mg)$	0.385	0.351	0.047	0.017
Ln C _e	2.001	2.842	3.359	3.689
Ln q _e	0.956	1.043	3.59	4.094

Tableau.48 : L'adsorption du Zn par A.NaOH.

$C_0(mg/L)$	10	20	50	100
$C_e(mg/L)$	5.58	14.46	26.5	36.6
q _e (mg/g)	4.42	5.54	23.5	63.4
$1/C_{\rm e}({\rm L/mg})$	0.179	0.069	0.038	0.027
$1/q_e$ (g/mg)	0.226	0.181	0.043	0.016
Ln C _e	1.719	2.67	3.277	3.600
Ln q _e	1.486	1.712	3.157	4.149

Tableau.49 constantes du modèle de Langmuir. $1/q_e=1/q_m+1/(b*q_m)$

Adsorbât/adsorbant	$1/q_{\rm m}$	$q_{\rm m}$	$1/(b*q_m)$	b	R
Pb/An	+0.00881	113.51	0.0516	0.1708	0.978
Pb/AH ₃ PO ₄	-0.00436	négatif	0.0961	Négatif	0.972
Pb/AH ₂ SO ₄	-0.00612	Négatif	0.0615	Négatif	0.965
Pb/A.NaOH	-0.15722	Négatif	0.3297	Négatif	0.905

Zn/An	-0.02997	Négatif	1.8225	Négatif	0.857
Zn/ AH ₃ PO ₄	-0.04983	Négatif	2.0722	Négatif	0.863
Zn/ AH ₂ SO ₄	-0.05969	Négatif	2.4454	Négatif	0.788
Zn/ A.NaOH	-0.00217	négatif	1.1463	Négatif	0.896

Tableau.50 constantes du modèle de Freundlich.

Adsorbât/adsorbant	LnK	K	n	R
Pb/An	2.80837	16.58286	0.89853	0.9989
Pb/AH ₃ PO ₄	2.83590	17.04573	1.10453>1	0.97313
Pb/AH ₂ SO ₄	2.96176	20.00888	0.94003	0.97153
Pb/A.NaOH	4.01321	55.32418	-0.82065<0	0.99576
Zn/An	-0.75874	0.468193	1.2262>1	0.87653
Zn/ AH ₃ PO ₄	-0.75668	2.131189	1.2648>1	0.94651
Zn/ AH ₂ SO ₄	-1.47103	0.229689	1.49716>1	0.88741
Zn/ A.NaOH	-0.10339	0.901775	1.11236>1	0.92778