



*Ecole Doctorale : Ingénierie et Environnement*  
*Option : Biotechnologie de l'Environnement*  
*Laboratoire : Biotechnologie Environnementale et Génie des Procédés*

## MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par Madame

**Lila ABERKANE épouse MECHEBBEK**

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

**Synthèse radiochimique d'un adsorbant polymérique à base de poly (acrylamide-co-acide acrylique) pour la rétention de métaux lourds**

Soutenu devant le jury le : 06/06/2011

**Président : Mr N.MAMERI (Professeur, ENP/Alger).**

**Rapporteur : Mr H. LOUNICI (Professeur, ENP/Alger).**

**Examineur : Mr A.MELLAH (Directeur de Recherche, CRNA).**

**Examineur : Mr H.GRIB (Maitre de conférence, ENP/Alger)**

**Examineur : Mr M. DEROUICHE (Maitre de conférence, ENP/Alger).**

**Invité : Mr M.MAHLOUS (Chargé de Recherche, CRNA).**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE D'ALGER



*Ecole Doctorale : Ingénierie et Environnement*  
*Option : Biotechnologie de l'Environnement*  
*Laboratoire : Biotechnologie Environnementale et Génie des Procédés*

## MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par Madame

**Lila ABERKANE épouse MECHEBBEK**

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

**Synthèse radiochimique d'un adsorbant polymérique à base de poly (acrylamide-co-acide acrylique) pour la rétention de métaux lourds.**

Soutenu devant le jury le : Lundi 06/06 /2011

**Président : Mr N.MAMERI (Professeur, ENP/Alger)**  
**Rapporteur : Mr H. LOUNICI (Professeur, ENP/Alger)**  
**Examineur : Mr A.MELLAH (Directeur de Recherche, CRNA)**  
**Examineur : Mr H.GRIB (Maitre de conférence, ENP/Alger)**  
**Examineur : Mr M .DEROUICHE (Maitre de conférence, ENP/Alger).**  
**Invité : Mr M.MAHLIOUS (Chargé de Recherche, CRNA).**

2010-2011

*À la mémoire de mon cher oncle Mourad,  
À mes deux anges Maya et Yanis, mes parents,  
mon mari Yacine, ma sœur Mounia et ses enfants Samy et Mourad, mon frère  
Younes.*

*Ce travail leur est dédié*

*« Trois idéaux ont éclairé ma route et m'ont souvent redonné le courage d'affronter la vie avec optimisme : la bonté, la beauté et la vérité »*

*[Albert Einstein]*

*Ce travail est le fruit d'une année de travail au cours de laquelle de nombreuses personnes m'ont encouragée, orientée, aidée et conseillée. A mon tour maintenant de leur exprimer toute ma gratitude et reconnaissance.*

*Avant toute chose, je souhaite remercier vivement Mr M. Mahlous, Chargé de Recherche au CRNA pour m'avoir permis de mener à bien mes recherches, en ne ménageant ni son temps ni sa patience pour me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence, pour sa constante disponibilité, pour ses remarques pertinentes, sa confiance, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie tout aussi fortement, Mr le Professeur H.Lounici, Directeur du laboratoire BIOGEP Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de diriger ce travail en ne ménageant ni son temps ni sa patience pour me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence. Je le remercie surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je tiens à remercier vivement Mr S.Louelhi, Chargé de Recherche au CRNA, pour m'avoir permis de mener à bien mes analyses (SAA), pour sa constante disponibilité, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'exprime également toute ma gratitude à Mr le professeur N.Mameri, Directeur du laboratoire des Biotechnologies à l'ENP El-Harrach, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à Mr A.Mellah, Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Mr H.Grib Maître de conférence à l'ENP et Mr M.Derouiche Maître de conférence à l'ENP pour l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant de faire parti du jury de ma soutenance en tant qu'examineurs.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Département des Applications Médicales de la Division des Applications Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). A cet effet, mes vifs remerciements vont aussi à Mme A.Djeffal, Mr B.Mansouri, Mr R.Toukal, Mr O.Djerad, Mr D.Sahel, Mr I.Toumert, Mme N.Hocini, Mme S.Belhous, Mr D.Tahtat, Mlle L.Omari, Mr et Mme N.Ait said, Mr K.Rekiz et Mr A. Aouachria, pour toute l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté.*

*Une thèse, c'est bien sure une aventure scientifique, mais aussi une aventure humaine. A ce sujet, je tiens à remercier ma deuxième famille, pour leur contribution à la réalisation de ce travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont accordé.*

*En particulier je remercie : Mme A. Nacer Khodja, Mme M.mezaguer, Mme M.Arabi, Mme S.Benamer, Mme M.Dziril, Mme H.Hamai, Mme K. Ouallouche, Mme S.Gais, Mlle N.Saidani, Mme S.Larbi youcef,*

*Enfin, que tous les enseignants qui ont assuré la formation de l'année théorique «Pr A.Bali, Pr N.Mameri, Pr N.Abdi, Dr A. Ait Yahiatene, Dr E. Benyoucef, Dr H.Grib, Dr M.Derouiche, Dr L.Djebri, Dr M.Bellal qu'ils trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.*

*A tous je vous dis encore une fois MERCI*

ملخص

بولي (الأكريلاميد - المشترك - حمض الاكريليك) هو كوبوليمر مؤلف من بلمرة إشعاعية إثنين من المونومرات و هما حمض الاكريليك والأكريلاميد (cAA/mAA) بواسطة أشعة جاما. وقد درست معالم مثل تركيز كل من المونومرات (نسبة المولات) ، وجرعة الإشعاع ومعدل التورم وطبيعة البث.

أجري امتزاز بولي(حمض الأكريلاميد- المشترك - حمض الاكريليك) من الرصاص (II) ، النحاس (II) والحديد (III) في المحاليل المائية إلى حد التوازن. تمت دراسة تأثير وقت العلاج، ودرجة الحموضة (Hp) ، درجة الحرارة ، وحجم الجسيمات وتأثير تركيز أيونات المعادن الأولية. وأظهرت الظروف التجريبية المثلى أن امتزاز بولي (الأكريلاميد - المشترك - حمض الاكريليك) من الرصاص والنحاس والحديد يتبع نظام حركية من الدرجة الثانية. و استخدم ثلاثة نماذج :نموذج لنجمير ,فرونليش ودوبينين رديشكوفيتش, لتمثيل آلية الإمتزاز.

عثر على الامتزاز أقصى 15,19, 32,78, 169,49 مغ / غ لكلى من الرصاص (II) ، النحاس (II) والحديد (III) على التوالي.

في منافسة النظام الثلاثي, الامتزاز يتبع الترتيب التالي : الرصاص (II) <النحاس (II) <الحديد (III) .

إستخدام حمض الهيدروكلوريك 2N ، لفصل أيونات المعادن من بولي (الأكريلاميد- المشترك - حمض الاكريليك) مربع اقتصاديا بحيث أنه يتم إستخدام البوليمر عدة مرات.

الكلمات الرئيسية :كوبوليمر ; تشعيع; أشعة جاما; الإمتزاز; المعادن الثقيلة.

Abstract

Poly (acrylamide / acrylic acid) (AAM / AAc) is a copolymer synthesized by radiation chemical polymerization of two monomers, namely acrylic acid and acrylamid by Gamma irradiation.

Some parameters, such as monomers concentration of both (mole ratio), radiation dose, the swelling rate and the nature of diffusion have been studied. Adsorption of Pb (II), Cu (II) and Fe (III) in aqueous solutions by poly (acrylamid-co-acrylic acid) was performed in batch to equilibrium. The influence of treatment time, pH, temperature, particle size and the effect of initial concentration of métal ions were studied.

Optimization of experimental conditions showed that the adsorption of Pb, Cu, Fe by poly (AAM-co-AAc) follows a kinetics of pseudo-second-order. Three models of isotherms: Langmuir, Freundlich and Dubinin Radushkevich (DR), were used to describe the adsorption mechanism. The highest adsorption values found are 169.49, 32.78 and 15.19 mg/g for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> respectively. The ternary adsorption system follows the following order: Pb (II)> Cu (II)> Fe (III), Metal ions were desorbed using a solution of HCl 2N, so our polymer was reused several times.

**Keyword:** copolymer; irradiation; Gamma rays; adsorption; heavy metals.

Résumé

Le poly (acrylamide / acide acrylique) (AAM / AAc) est un copolymère synthétisé par polymérisation radio-induite de deux monomères à savoir l'acrylamide et l'acide acrylique à l'aide de l'irradiation Gamma. Des paramètres tels que la concentration des deux monomères (mole ratio), la dose d'irradiation, le taux de gonflement et la nature de la diffusion ont été étudiés. L'adsorption du Pb (II), Cu (II) et Fe (III) en solutions aqueuses par le poly (acrylamide-co-acide acrylique) a été réalisé en batch jusqu'à l'équilibre. L'influence du temps de traitement, du pH, de la température, de la granulométrie et l'effet de la concentration initiale des ions métalliques ont été étudiés.

L'optimisation des conditions expérimentales ont montré que l'adsorption du Pb, Cu, Fe par le poly (AAM-co-AAc) suit une cinétique de pseudo-deuxième- ordre. Trois modèles d'isothermes : Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich (D-R), ont été utilisés pour représenter le mécanisme d'adsorption. Les capacités maximales d'adsorption trouvés sont de 169,49 ; 32,78 et 15,19 mg/g pour le Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> respectivement. L'adsorption en système ternaire suit l'ordre suivant : Pb (II)> Cu (II)> Fe (III). Afin de rentabiliser économiquement notre polymère, les ions métalliques ont été desorbés à l'aide d'une solution de HCl 2N, ainsi notre polymère est réutilisé plusieurs fois.

**Mots clés:** copolymère ; irradiation ; rayons Gamma ; adsorption ; métaux lourds.

# **LISTE DES FIGURES**

	<i>Page</i>
<b>Figure 2.1:</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	10
<b>Figure 2.2 :</b> Structure chimique de l'acrylamide.....	19
<b>Figure 2.3 :</b> Structure chimique de l'acide acrylique .....	20
<b>Figure 2.4:</b> Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA)	28
<b>Figure 2.5 :</b> les différents types d'isothermes d'adsorption.....	31
<b>Figure 3.1:</b> Les différentes étapes de préparation du matériel adsorbant poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	38
<b>Figure 3.2 :</b> Les différentes étapes expérimentales pour l'étude cinétique de chaque élément.....	42
<b>Figure 3.3 :</b> Les différentes étapes pour déterminer le pH optimum d'adsorption pour chaque élément.....	44
<b>Figure 3.4 :</b> Influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	45
<b>Figure 3.5:</b> Influence de la granulométrie sur l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	47
<b>Figure 3.6:</b> Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Pb... 48	
<b>Figure 3.7 :</b> Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Cu...49	
<b>Figure 3.8 :</b> Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Fe...49	
<b>Figure 3.9:</b> Effet d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (Acrylamide-co-acide acrylique) en système multi composé.....	51
<b>Figure 3.10:</b> Méthodologie de recyclage du poly(Acrylamide-co-acide acrylique).....	52
<b>Figure 4.1:</b> Structure générale du poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	54

<b>Figure 4.2 :</b> Le poly (acrylamide-co-acide acrylique) sec.....	54
<b>Figure 4.3:</b> Effet du pH sur le taux de gonflement du poly (acrylamide-co-acide acrylique) dans l'eau distillée, dose :12 kGy, rapport molaire initial (AAm /AAc) : (15/85), à température ambiante.....	55
<b>Figure 4.4:</b> courbe (lnF) en fonction de (ln t) du poly(AAm-co-AAc) à différents pH dans l'eau distillée à température ambiante. (AAm/AAc) mole ratio (15/85), dose totale 12kGy....	57
<b>Figure 4.5:</b> Micrographie MEB du poly (AAm-co-AAc) à différents grossissements ( <b>a</b> :GX 38, <b>b</b> :GX1000, <b>c</b> :GX5000, <b>d</b> : GX20000).....	58
<b>Figure 4.6 :</b> Spectre infra-rouge de l'acrylamide et de l'acide acrylique.....	59
<b>Figure 4.7 :</b> Spectre infra-rouge du poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	60
<b>Figure 4.8 :</b> ( <b>a</b> ) Le poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Pb, ( <b>b</b> ) Le poly(acrylamide-co-acide Acrylique)-Cu, ( <b>c</b> ) Le poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Fe .....	61
<b>Figure 4.9:</b> Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Cu à différents grossissements (A :GX 38, B :GX1000, C :GX5000,).....	62
<b>Figure 4.10:</b> Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Pb à différents grossissements (A :GX 39, B :GX1000, C :GX2000).....	62
<b>Figure 4.11:</b> Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Fe à différents grossissements (A :GX 500, B :GX1000, C :GX2000, D : GX5000).....	63
<b>Figure 4.12:</b> ( <b>a</b> ) : Le poly(AAm-co-AAc) par EDX , ( <b>b</b> ) : Le poly(AAm-co-AAc)-Pb par EDX, ( <b>c</b> ) :Le poly(AAm-co-AAc)-Cu par EDX, ( <b>d</b> ) :Le poly(AAm-co-AAc)-Fe par EDX.....	63
<b>Figure (4.13) :</b> Spectre infra- rouge du : (---)poly(acrylamide-co-Acide acrylique) seul ,(---)poly(acrylamide-co-Acide acrylique)-Cu,(---)poly(acrylamide-co-Acide acrylique)-Pb et (---)poly(acrylamide-co-Acide acrylique)-Fe.....	64
<b>Figure 4.14:</b> Interaction possible entre le poly(AAm-co-AAc) et les ions cationiques.....	65
<b>Figure 4.15.a:</b> Spèctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	65
<b>Figure 4.15.b:</b> Spèctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Fe.....	66



<b>Figure 4.15.c:</b> Spèctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Cu.....	66
<b>Figure 4.15.d:</b> Spèctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Pb.....	.66
<b>Figure 4.16 :</b> Influence du pH sur l'adsorption du <b>Pb</b> , concentration initiale de 50mg/l à température ambiante sous agitation de 120 tr/min.....	67
<b>Figure 4.17 :</b> Influence du pH sur l'adsorption du <b>Cu</b> , concentration initiale de 40mg/l à température ambiante sous agitation de 120tr/min.....	68
<b>Figure 4.18:</b> Influence du pH sur l'adsorption du <b>Fe</b> , concentration initiale de 10mg/l à température ambiante sous agitation de 120 tr/min.....	.68
<b>Figure 4.19 :</b> Influence de la température sur le phénomène d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (AAM-co-AAc) sous agitation de 120 tr/min, aux pH optimums, pendant 24h....	70
<b>Figure 4.20:</b> Adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-Acide acrylique) en fonction de la granulométrie, sous agitation de 120 tr/min, aux pH optimums, pendant 24 h.	71
<b>Figure 4.21 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption du plomb par le poly(AAM-co-AAc) en fonction de la concentration du plomb dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et $pH_{opt}$ d'adsorption.....	.72
<b>Figure 4.22:</b> Taux d'adsorption (%) du plomb par le poly(AAM-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du plomb dans la solution, temps de contact de 24h, température ambiante, 120 tr/min, et au $pH_{opt}$ d'adsorption.....	.73
<b>Figure 4.23 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption du cuivre par le poly(AAM-co-AAc) en fonction de la concentration du cuivre dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et $pH_{opt}$ d'adsorption.....	73
<b>Figure 4.24 :</b> Taux d'adsorption (%) du cuivre par le poly(AAM-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du cuivre dans la solution, temps de contact de 24h, température ambiante, 120 tr/min, et au $pH_{opt}$ d'adsorption.....	74

<b>Figure 4.25:</b> Evolution de la capacité d'adsorption du fer par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration du fer dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et $pH_{opt}$ d'adsorption.....	74
<b>Figure 4.26:</b> Taux d'adsorption (%) du fer par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du fer dans la solution, , temps de contact de 24h, température ambiante, 120 tr/min, et au $pH_{opt}$ d'adsorption.....	75
<b>Figure 4.27:</b> Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.....	77
<b>Figure 4.28 :</b> Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc)selon le modèle pseudo-ordre 1.....	77
<b>Figure 4.29:</b> Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.....	78
<b>Figure 4.30 :</b> Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.....	78
<b>Figure 4.31:</b> Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc)selon le modèle pseudo-ordre 1.....	79
<b>Figure 4.32:</b> Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.....	79
<b>Figure 4.33:</b> Cinétique d'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.....	80
<b>Figure 4.34:</b> Cinétique d'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc)selon le modèle pseudo-ordre 1.....	80
<b>Figure 4.35:</b> Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.....	81
<b>Figure 4.36:</b> Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du plomb par le poly (AAm -co-AAc).....	83

<b>Figure 4.37:</b> Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du cuivre par le poly (AAm -co-AAc).....	83
<b>Figure 4.38:</b> Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du fer par le poly (AAm -co-AAc).....	84
<b>Figure 4.39.a:</b> Effet de la concentration initiale du Pb sur le facteur de séparation $R_L$ .....	85
<b>Figure 4.39.b :</b> Effet de la concentration initiale du Cu sur le facteur de séparation $R_L$ ....	86
<b>Figure 4.39.c:</b> Effet de la concentration initiale du Fe sur le facteur de séparation $R_L$ .....	86
<b>Figure 4.40:</b> Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc).....	87
<b>Figure 4.41:</b> Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc).....	88
<b>Figure 4.42:</b> Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc).....	88
<b>Figure 4.43 :</b> Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc).....	90
<b>Figure 4.44:</b> Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc).....	90
<b>Figure 4.45:</b> Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc).....	91
<b>Figure 4.46:</b> Adsorption compétitive des ions $Fe^{3+}$ et $Cu^{2+}$ par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (a) :(concentration 10mg/l), (b) :(concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.....	94

**Figure 4.47 :** Adsorption compétitive des ions  $Fe^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (a) :(concentration 10mg/l), (b)(concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.....95

**Figure 4.48:** Adsorption compétitive des ions  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-Acide acrylique) (a) :(concentration 10mg/l), (b)(concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.....97

**Figure 4.49 :** Adsorption compétitive des ions  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-Acide acrylique) a :(concentration 10mg/l), b :(concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min..... 98

**Figure 4.50:**Capacité d'adsorption du Pb,Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) au long des cycles..... .100

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 2.1:</b> Avantages et inconvénients des techniques de séparation physico-chimiques conventionnelles.....	9
<b>Tableau 2.2 :</b> Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire.....	12
<b>Tableau 2.3:</b> Quelques exemples de polymères et leurs utilisations dans le traitement des polluants.....	18
<b>Tableau 2.4:</b> Principaux métaux lourds émis à l'atmosphère.....	21
<b>Tableau 2.5 :</b> Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.....	22
<b>Tableau 2.6 :</b> Les différents types d'isothermes .....	36
<b>Tableau 4.1 :</b> Tableau représentant la variation du taux de gel en fonction de la composition du polymère et de la dose d'irradiation.....	53
<b>Tableau 4.2:</b> Paramètres de diffusion du poly (acrylamide –co-acide acrylique) dans l'eau distillée à différents pH et température ambiante.....	57
<b>Tableau 4.3 :</b> Liaisons et groupements chimiques du poly (AAM-co-AAC) et les liaisons impliquées dans le phénomène d'adsorption(FTIR) .....	61
<b>Tableau 4.4:</b> Paramètres cinétiques du modèle pseudo-ordre –second pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le Poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	81
<b>Tableau 4.5:</b> Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly(AAM-co-AAC).....	85
<b>Tableau 4.6:</b> Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly( AAM-co-AAC).....	89
<b>Tableau 4.7:</b> Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly( AAM-co-AAC). .....	92
<b>Tableau 4.8 :</b> Comparaison des coefficients de régression ( $R^2$ ) pour les trois types d'isothermes.....	92
<b>Tableau 4.9:</b> Paramètres cinétiques du modèle pseudo-ordre –second pour l'adsorption du Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(10mg/l) .....	95
<b>Tableau 4.10:</b> Paramètres cinétiques du modèle pseudo-ordre –second pour l'adsorption du Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(50mg/l).....	95
<b>Tableau 4.11:</b> Paramètres cinétiques du modèle pseudo-ordre –second pour l'adsorption du Fe et Pb par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(10mg/l).....	96

**Tableau 4.12:** Parametres cinetiques du modele pseudo-ordre –second pour l’adsorption du Fe et Pb par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(50mg/l.. ..... ... 96

**Tableau 4.13:** Parametres cinetiques du modele pseudo-ordre –second pour l’adsorption du Cu et Pb par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(10mg/l)..... 98

**Tableau 4.14:** Parametres cinetiques du modele pseudo-ordre –second pour l’adsorption du Cu et Pb par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire.(50mg/l)..... 98

**Tableau 4.15 :** Parametres cinetiques du modele pseudo-ordre –second pour l’adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (10mg/l) en système ternaire. ... ..99

**Tableau 4.16 :** Parametres cinetiques du modele pseudo-ordre –second pour l’adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (50mg/l) en système ternaire .....99

**Tableau 4.17:** Taux de retention (%) des métaux suivant les cycles d’adsorption..... 100

# **LISTE DES EQUATIONS**



$$F=kt^{1/2} \quad (2.1)$$

$$F=kt^n \quad (2.2)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{1ads}(Q_e - Q_t) \quad (2.3)$$

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (2.4)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{2ads}(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_{2ads} \cdot t \Leftrightarrow \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_{2ads}Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (2.6)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.7)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} \cdot \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (2.8)$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (2.9)$$

$$Q_e = Kf \cdot C_e^{1/n} \quad (2.10)$$

$$\log Q_e = \text{Log} Kf + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (2.11)$$

$$Q_e = Q_D \cdot e^{-BD \cdot \varepsilon^2} \quad (2.12)$$

$$\text{Ln} Q_e = \text{Ln} Q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = RT \text{Ln} \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.14)$$

$$E_a = 1 / \sqrt{(2B_D)} \quad (2.15)$$

$$Q_{ei} = \frac{b_i \cdot Q_{mi} \cdot C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{ej}} \quad (2.16)$$

$$Q_{e1} = \frac{Q_{m1} - Q_{m2} \cdot b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1}} + \frac{Q_{m2} b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (2.17)$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{m2} \cdot b_2 C_{e2}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (2.18)$$

$$G \% = [P_s / P_0] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Gonf} (\%) = [(P_t - P_0) / P_0] \times 100 \quad (3.2)$$

$$F = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} = kt^n \quad (3.3)$$

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (4.1)$$

# **LISTE DES ABREVIATIONS**

**AAm** : Acrylamide

**AAc** : Acide acrylique

**poly(AAm-co-AAc)** : poly(acrylamide-co-acide acrylique)

**tr/min**: tours/minute

**mg/g**: milligramme /gramme

**mg/l**: milligramme /litre

**mm**: millimètre

**kGy**: kiloGray.

**°C**: degré Celsius

**K**: degré Kelvin

**C<sub>i</sub>**: Concentration initiale (mg/l).

**C<sub>e</sub>**: Concentration à l'équilibre (mg/l).

**Q<sub>e</sub>** : capacité d'adsorption (mg/g).

**R $\gamma$**  : rayons Gamma

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (nm)

**EDXRF**: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence.

**FTIR**: Fourier transform infrared spectroscopy

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**R<sub>L</sub>** : Facteur de séparation.

**kJ/mole** : kiloJoule/mole.

**$\epsilon$**  :Potentiel de Polyani.

**R** :Constante des gaz parfaits (8.314J/mole.K).

# **SOMMAIRE**

	Page
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	1
<b>2. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	4
2.1. Méthodes d'extraction des métaux lourds.....	4
2.1.1. Méthodes chimiques.....	4
2.1.1.1. Neutralisation.....	4
2.1.1.2. Précipitation et coprécipitation.....	4
2.1.1.3. Oxydoréduction.....	4
2.1.1.4. Extraction par solvant.....	4
2.1.2. Méthodes électrochimiques.....	5
2.1.2.1. Electrolyse.....	5
2.1.2.2. Electrodialyse.....	5
2.1.2.3. Électrocoagulation – floculation.....	5
2.1.2.4. Electrodécantation.....	5
2.1.3. Séparation par membranes.....	5
2.1.3.1. Osmose inverse.....	6
2.1.3.2. Electrodialyse.....	6
2.1.4. Méthodes physico-chimiques.....	6
2.1.4.1. Echange d'ions.....	6
2.1.4.2. Adsorption.....	6
2.1.5. Méthodes biologiques (Biosorption).....	6
2.2. Mécanisme d'adsorption.....	7
2.2.1. Les différents types d'adsorption.....	7
2.2.1.1. L'adsorption physique ou physi-sorption.....	8
2.2.1.2. L'adsorption chimique ou chimi-sorption.....	8
2.2.1.3. La complexation de surface.....	8
2.2.2. Les matériaux adsorbants.....	10
<u>Les critères de choix d'adsorbants industriels</u> .....	10
✚ le charbon actif.....	11
✚ Les zéolites.....	11
✚ Les argiles.....	11
✚ Les boues rouges (red mud).....	11
✚ Les biosorbants.....	12
2.3. Les polymères.....	12
2.3.1. Fonctionnalité.....	13
2.3.2. La polymérisation.....	13
2.3.3. Structures.....	13
• Structure Linéaire.....	13
• Structure réticulée.....	14
2.3.4. La réticulation.....	14
2.3.4.1. Réticulation des polymères sous rayonnement (radiatoréticulation).....	14
✓ Propriétés des polymères réticulés sous rayonnement.....	14
✚ Stabilité chimique (Taux de gel).....	15
✚ Résistance mécanique.....	15
✚ Tenue thermique.....	15
✚ Le taux de gonflement (Gonf%).....	16
✚ Le taux de diffusion.....	16
• La diffusion Fickienne.....	16

• La diffusion non Fickienne.....	17
2.3.5. L'acrylamide.....	19
2.3.6. L'acide acrylique.....	19
2.4. Les métaux lourds .....	20
2.4.1. Pollution par les métaux lourds.....	20
2.4.2. Les principales sources d'émission des métaux lourds.....	21
2.4.3. La pollution par les métaux lourds en Algérie.....	21
2.4.4 Toxicité des métaux lourds en général.....	22
✓ Le plomb.....	23
Toxicité du plomb.....	22
✓ Le cuivre.....	23
Toxicité du cuivre.....	24
✓ Le fer.....	24
Toxicité du fer.....	25
2.5. Techniques d'analyses.....	25
2.5.1. Les méthodes de caractérisation du polymère .....	25
2.5.1.1. Mise en évidence de l'adsorption des métaux lourds par la microscopie électronique.....	25
✓ Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	26
2.5.1.2. Mise en évidence des interactions lors de l'adsorption par la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ...	26
2.5.1.3. Diffraction Rayons X (EDXRF).....	27
2.5.2. Techniques d'analyse des métaux lourds.....	27
2.5.2.1. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	27
2.6. Modélisation.....	29
2.6.1. Modélisation de l'adsorption.....	29
2.6.1.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	29
✚ Le modèle de pseudo- premier-ordre .....	30
✚ Le modèle de pseudo- second- ordre.....	30
2.6.1.2. Modélisation des équilibres d'adsorption .....	30
✓ <u>Modélisation de l'adsorption mono composée</u> .....	31
2.6.1.3. Les isothermes d'adsorption.....	31
➤ Les différents types d'isothermes d'adsorption .....	31
✚ Le modèle de type Langmuir.....	32
✚ Le modèle de type Freundlich .....	33
✚ Le modèle de type Dubinin-Radushkevich (D-R).....	34
✓ <u>Modélisation de l'adsorption compétitive</u> .....	34
✚ Le modèle de Langmuir étendu .....	35
✚ Le modèle de Jain et Snoeyink.....	35

### 3. MATERIEL ET METHODES

3.1. Optimisation des paramètres de synthèse du copolymère (Concentration et Dose d'irradiation).....	37
3.1.1. La concentration .....	37
3.1.2. La dose d'irradiation.....	37
✓ Source de rayonnement.....	37
3.2. Synthèse de l'adsorbant.....	37

3.3. Caractérisation Physico-chimique et microstructurale du Poly (Acrylamide-co-Acide acrylique).....	38
3.3.1. Le taux de gel.....	38
3.3.2. Taux de gonflement.....	39
3.3.3. La nature de diffusion.....	40
3.3.4. Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	40
3.3.5. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
✓ La métallisation.....	41
3.3.6. Analyse par EDXRF.....	41
3.4. Détermination de la cinétique d'adsorption.....	42
3.5. Optimisation des paramètres d'adsorption.....	43
3.5.1. Détermination du pH optimum pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	43
3.5.2. Influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	44
3.5.3. Influence de la granulométrie sur l'adsorption.....	46
3.5.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds sur l'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	47
a. Le plomb.....	48
b. Le cuivre.....	48
c. Le fer.....	49
3.6. Adsorption des métaux lourds en système multi-composé (Effet de compétition).....	49
3.7. Réutilisation du poly(acrylamide-co-acide acrylique).....	51

#### 4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Optimisation des paramètres de synthèse du copolymère (concentration et dose d'irradiation).....	53
4.2. Synthèse de l'adsorbant.....	54
4.3. Caractérisation physico-chimique et microstructurale du poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	55
4.3.1. Le taux de gel.....	55
4.3.2. Taux de gonflement.....	55
4.3.3. La nature de la Diffusion.....	56
4.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	58
4.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	59
4.3.6. Caractérisation du poly (acrylamide-co-acide acrylique) chélaté.....	61
4.3.6.1. Aspect du poly (acrylamide-co-acide acrylique) chélaté.....	61
4.3.6.2. Analyse par microscopie électronique à balayage et EDX du polymère chélaté.....	62
4.3.6.3. Analyse par spectroscopie infrarouge(FTIR).....	64
4.3.6.4. Analyse par fluorescence des rayons (EDXRF).....	65
4.4. Optimisation des paramètres d'adsorption.....	67
4.4.1 Détermination du pH optimum pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	67
4.4.2. Influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	70



4.4.3. Effet de la granulométrie sur l'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	71
4.4.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds sur l'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique).....	72
4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(AAm-co-AAc).....	75
4.6. Modélisation de l'Adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (AAm-co-AAc).....	82
4.5.1. Modèle de Langmuir.....	83
4.5.2. Modèle de Freundlich.....	87
4.5.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	89
4.7. Adsorption en système multi-composé (compétition).....	93
4.7.1. Adsorption Fe/Cu.....	94
4.7.2. Adsorption Fe/Pb.....	95
4.7.3. Adsorption Cu/Pb.....	97
4.7.4. Adsorption (Fe/Cu/Pb).....	98
4.8. Réutilisation (rentabilité économique).....	99
<b>5. CONCLUSION</b> .....	<b>101</b>
<b>6. BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>7. ANNEXE</b>	

# **1.INTRODUCTION**

## **1. Introduction**

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, et de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. La dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau qui permet de refroidir les installations et pour les possibilités de rejets des effluents industriels [65].

Parmi ces polluants, les métaux lourds ont été intensivement étudiés en raison de leur importance du point de vue persistance et toxicité. Ces métaux toxiques peuvent provoquer des intoxications, des cancers et des lésions cérébrales lorsqu'ils se trouvent au-dessus des niveaux de tolérance ; leur accumulation constitue donc un problème de santé publique.

Beaucoup de procédés ont été utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées, tels que la précipitation chimique, la coagulation, l'extraction par solvant, la séparation par membrane, l'échange d'ions et l'adsorption. Toutefois, l'utilisation de certaines de ces techniques est limitée par les coûts d'exploitation élevés [41].

Comme alternative à la précipitation chimique, à la filtration sur membrane, ou à l'échange d'ions, le processus d'adsorption, avec une grande variété d'adsorbants, a été testé. Les adsorbants utilisés doivent avoir des propriétés spécifiques, telles qu'une grande capacité à réduire la concentration de métaux lourds en dessous des limites acceptables, être respectueux de l'environnement, avoir une durée de vie longue, et enfin être économiquement peu coûteux.

Beaucoup de travaux cherchent une alternative moins coûteuse ou des substances plus efficaces comme le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets de la laine, les déchets agricoles (exemple : les racines de bambou [56], les gousses de riz [70], la sciure de bois [64]), et les matériaux argileux (exemple : bentonite, kaolinite...) [68,55,72], les carapaces de

crustacés tels que le chitosane [49,60,65,85], la chitine [101], l'alginate de sodium [3,41,63], les bioadsorbants tels que les algues, les microorganismes et les champignons...etc. [16,23,90,57,51].

Les produits chimiques sont aussi utilisés tels que : Le polyacrylamide (PAM) [5,50,30] ; le polyacrylamide-g- acide ethylenediaminetetraacétique « poly(acrylamide-g-EDTA) » [37], le polyvinylpyrrolidone/acide acrylique (PVP/AAC) [12,35], le polyvinylpyrrolidone/cellulose (PVP/Cellulose)[58], le polyvinyl alcool (PVA)[32], le polyéthylène terephthalate PET[4], poly2-hydroxyethyl methacrylate PHEMA[8], le poly (acrylamide-co-acide acrylique) poly(AAm-co-AAC) [1,2,6,20,50].

Comparés aux charbons actifs [52,15, 33, 54, 61], ces adsorbants donnent des résultats satisfaisants en ce qui concerne l'élimination des polluants des cours d'eau, spécialement pour les métaux lourds et les colorants réactifs.

Le développement de nouveaux matériaux adsorbants a fait l'objet de nombreux travaux de recherche à travers le monde. Des matériaux à base de polymères hydrophiles se sont avérés être d'excellents adsorbants pour les ions métalliques car ils peuvent être convenablement manipulés afin de générer de nouveaux groupements fonctionnels [10]. L'adsorption sur des matériaux polymériques est considérée comme une technique fiable, efficace et de faible coût pour l'élimination des métaux contenus dans les eaux usées [41].

Le poly (acrylamide-co-acide acrylique) est un polymère de structure tridimensionnelle, contenant des groupements fonctionnels hydrophiles ; il est insoluble dans l'eau, peut absorber une grande quantité d'eau et la retenir sous pression. Il est considéré comme un des plus importants adsorbants, car ses monomères (l'acrylamide et l'acide acrylique) sont des produits bon marché, et facilement polymérisables pour atteindre des poids moléculaires élevés [2].

La récupération et le recyclage des métaux sont importants pour le contrôle de la pollution de l'environnement, pour la protection des ressources en eau ainsi que pour la protection de la santé de la population [59].

Le présent travail consiste en la synthèse et la caractérisation du copolymère, le poly(acrylamide -co-acide acrylique) synthétisé par copolymérisation radio-induite de deux monomères (acrylamide et acide acrylique) et son utilisation pour la dépollution des effluents liquides grâce à sa capacité d'adsorber des métaux lourds tels que le plomb, le cuivre et le fer.

Le *chapitre 1*, est consacré à une introduction de notre travail, ainsi qu'à son objectif ; le *chapitre 2*, présente l'étude bibliographique et les notions théoriques se rapportant à notre travail ; la préparation et la caractérisation chimique et physique des différents matériaux employés sont décrites au *chapitre 3*. Les techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons y sont détaillés, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus. Le *chapitre 4*, est consacré aux résultats des différentes études menées sur l'adsorption par le poly (acrylamide-co-acide acrylique) des 3 métaux, à savoir : le  $Pb^{2+}$ , le  $Cu^{2+}$  et le  $Fe^{3+}$  qui servent de polluants modèles.

Enfin, dans le *chapitre 5*, nous exposons les *conclusions* de notre étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation de notre adsorbant à une plus grande échelle.

## **2.PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 2.1. Méthodes d'extraction des métaux lourds

Il existe un grand nombre de procédés applicables à la séparation et à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être représentés comme suit [86]:

### 2.1.1. Méthodes chimiques

#### 2.1.1.1. Neutralisation

Elle a pour but de ramener le pH d'une eau résiduaire acide ou basique à un pH d'environ 7.5 ou 8.5 et ne présente pas de danger dans le processus biologique. Elle provoque la précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes très peu solubles ou de sels basiques, permettant ainsi de les éliminer par précipitation. La neutralisation se fait par addition d'alcalins tels que : la chaux, la soude caustique ou le carbonate de sodium [73].

#### 2.1.1.2. Précipitation et coprécipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. La plupart des métaux (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à 6 ou 7, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à 5.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'élimination des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, ajouté sous forme de  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  ou de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . La formation d'hydroxyde de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'élimination des autres métaux [89].

#### 2.1.1.3. Oxydoréduction

C'est une méthode par laquelle on ajoute à l'eau, contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant, de manière à réaliser un échange d'ions complet entre les deux constituants [73].

#### 2.1.1.4. Extraction par solvant

La séparation se réalise par contact avec une phase organique immiscible, pour former des sels ou des composés complexés (liés), qui donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et la phase organique. Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les phosphates d'alkyl et les composés phénoliques [89].

### **2.1.2. Méthodes électrochimiques**

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation améliorent de loin les performances des méthodes classiques :

#### **2.1.2.1. Electrolyse**

Elle consiste à soumettre un liquide riche en ions à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue, les cations se déplaçant vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions se dirigent vers l'électrode positive (anode) [94].

#### **2.1.2.2. Electrolyse**

Elle permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration, sous l'influence d'un champ électrique à travers deux membranes : l'une négative, perméable uniquement aux cations et l'autre positive, perméable aux anions seulement [95].

#### **2.1.2.3. Electrocoagulation – floculation**

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'éliminer plusieurs métaux en solution. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques ; lorsque ces ions et les autres particules chargés de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charge opposée fournis par un système d'électrocoagulation, ils sont alors déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable [89].

#### **2.1.2.4. Electrodécantation**

Elle représente tous les traitements électriques qui permettent de réduire les contaminations organiques ou biologiques d'une eau, c'est un processus d'électrophorèse, utilisant deux membranes verticales pour la concentration et la séparation de contaminants en solution par stratification, les couches ainsi formées étant ensuite séparables par décantation [90].

### **2.1.3. Séparation par membranes**

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'extraction se situe entre 95 et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose [95].



### **2.1.3.1. Osmose inverse**

Elle consiste à appliquer à une solution concentrée une pression mécanique supérieure à la pression osmotique afin d'inverser le sens normal du flux à travers la membrane semi-perméable ; ainsi, de l'eau pure va passer dans le compartiment de la solution la moins concentrée. Ce procédé est appliqué pour le traitement des effluents pollués par des ions métalliques. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane [89].

### **2.1.3.2. Electro dialyse :**

C'est une technique de séparation membranaire déjà décrite dans le paragraphe (2.1.2.2).

### **2.1.4. Méthodes physico-chimiques**

#### **2.1.4.1. Echange d'ions**

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cation de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ) d'une résine en polystyrène, ou encore par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide [89].

#### **2.1.4.2. Adsorption**

L'adsorption est définie comme étant la propriété que possèdent certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface développée. L'adsorption est appliquée dans l'élimination de nombreux polluants et micropolluants, tels que les phénols, les pesticides, les détergents et les métaux lourds ainsi que pour l'amélioration de la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables du goût, des odeurs et des couleurs [96].

### **2.1.5. Méthodes biologiques (Biosorption)**

Les méthodes biologiques de récupération des métaux ou biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. En fait, l'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses a été testée pour la récupération de plusieurs métaux dont Ag, Cd, Au, Co, Cr, Fe, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Th et Zn [93]. Les microorganismes, les actinomycètes, les cyanobactéries, les algues, les champignons et les levures, ont la capacité d'accumuler les métaux lourds présents dans leur

environnement [57]. Parmi ces microorganismes on peut citer : *Aspergillus niger*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Chlorella vulgaris*, *Neurospora crassa* et *Ecklonia rayonnet* [92].

La nature des mécanismes varie cependant assez peu, que le microorganisme soit vivant ou mort, en croissance ou à l'état latent. Pour des raisons de simplicité opératoire évidentes, la plupart des tentatives d'utilisation industrielle de la biosorption ont mis en œuvre des cellules mortes. La biomasse peut alors être comparée à une résine échangeuse d'ions ou à un adsorbant [91].

## 2.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

Très souvent, l'adsorption de molécules par l'adsorbant est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en « batch » qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbat dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [69,77].

### 2.2.1. Les différents types d'adsorption

Etant liés à l'existence à la surface des solides de forces non compensées de nature physiques et/ou chimiques, le phénomène d'adsorption peut donner lieu à diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre la physisorption, la chimisorption et la complexation de surface [70].

### 2.2.1.1. L'adsorption physique ou physi-sorption

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques ; pour les adsorbants ayant une structure ionique, elle se produit sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et elle est réversible. Elle met en jeu une énergie d'adsorption assez faible (de l'ordre de 0 à 40 kJ/mole), c'est pourquoi les procédés d'adsorption industriels utilisent des matériaux faisant intervenir généralement des phénomènes d'adsorption physique [70].

### 2.2.1.2. L'adsorption chimique ou chimi-sorption

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Pour la surface de l'adsorbant, il faut entendre les surfaces externes et engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physi-sorption, elle met en jeu une énergie d'adsorption assez grande (65-250) kJ/mole et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

### 2.2.1.3. La complexation de surface

La complexation de surface concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques, ou plus rarement entre deux composés organiques. Pour beaucoup de molécules, la complexation consiste en un remplacement de deux atomes d'hydrogène émanant des groupes hydroxyles (-OH), par un cation bivalent tel que le  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ . En raison de la similitude avec de nombreuses réactions mettant en jeu des surfaces solides qui font intervenir des fonctions (-OH), les réactions de surface sont souvent analysées à l'aide de la théorie de la complexation, appelée alors « complexation de surface ».

Il existe deux grands types de réaction de complexation :

- Les réactions de surface qui sont assimilables à l'adsorption.
- L'association de parties hydrophobes de deux molécules organiques entraînant une pénétration partielle d'une molécule au sein d'une autre qui est désignée par le terme d'absorption.

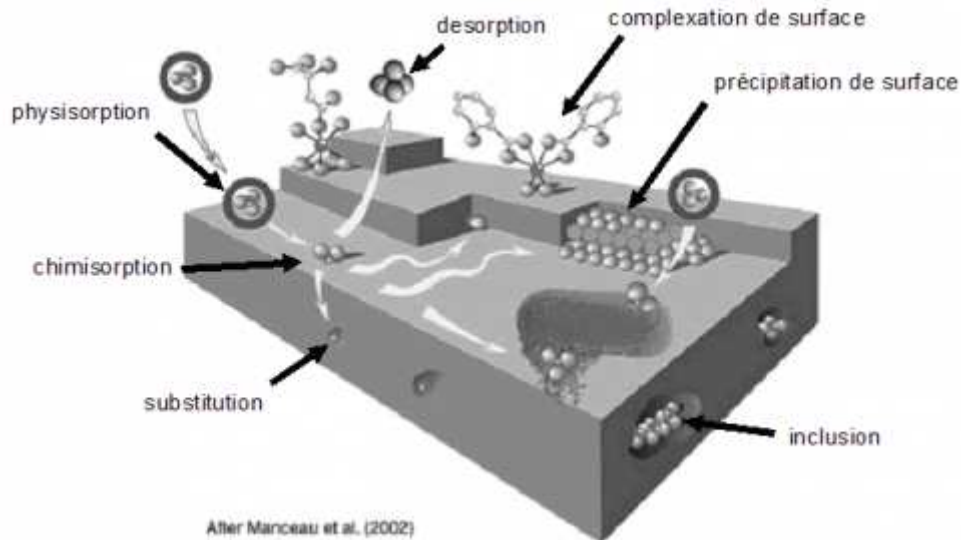
Les réactions de surface assimilables à l'adsorption peuvent être étudiées avec le modèle de complexation. Toutefois, le cas le plus courant consiste en des groupements (-OH)

attachés à une surface minérale telle que l'argile ou une surface organique (phénols, carboxyles...).

Selon le pH de la solution et l'affinité de la surface pour les protons, les fonctions –OH de la surface peuvent jouer le rôle de base, en retenant un proton présent en solution pour donner  $-\text{OH}_2^+$ , ou le rôle d'acide, en libérant un proton donnant ainsi  $-\text{O}^-$ . Par ailleurs, les fonctions –OH peuvent aussi échanger leurs  $\text{H}^+$  contre un autre cation pour donner ainsi une liaison de type  $=\text{O}-\text{Me}^{m+}$  (où  $=\text{O}$  représente la surface du biosorbant et  $\text{Me}^{m+}$  symbolise le cation). Ce type de complexe, comprenant une liaison chimique covalente entre un atome de surface et un cation métallique est appelé complexe de sphère interne. A l'inverse, quand la surface est chargée, des ions, souvent entourés de molécules d'eau, peuvent être retenus proches de la surface par des interactions électrostatiques. Ce type de liaison est appelé alors complexe de sphère externe. Les réactions d'échange consistent en un échange entre un cation fixé à une surface par un autre cation ayant une affinité plus forte vis-à-vis de cette surface. Bien que souvent considéré comme un phénomène à part, l'échange peut être intégré dans l'ensemble des réactions d'adsorption ou de complexation de surface. Les complexes de sphère interne et externe peuvent être assimilés à des complexes « forts » et « faibles » respectivement. En effet, les complexes de sphère interne impliquent des liaisons chimiques et sont donc spécifiques; à l'inverse, les complexes de sphère externe mettent en jeu des interactions électrostatiques [70].

*Tableau 2.1: Avantages et inconvénients des techniques de séparation physico-chimiques conventionnelles [70].*

Procédés	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation-précipitation</b>	Coût très abordable ; simple à mettre en œuvre	Production de boue importante ; très peu sélective.
<b>Filtration membranaire</b>	Bonne capacité d'élimination de colorants et de cations métalliques.	Risque de colmatage, coût élevé, production de boue concentrée
<b>Echange d'ions</b>	Bonne capacité d'élimination de colorants et de cations métalliques	Nécessité de régénérer les résines ; coût des solvants de régénération élevé
<b>Adsorption</b>	Bonne capacité d'élimination de colorants et de cations métalliques	Nécessité de régénérer l'adsorbant



**Figure 2.1:** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau et al. 2002) [105].

### 2.2.2. Les matériaux adsorbants

#### Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [87]:

- ✓ Haute capacité d'adsorption ;
- ✓ Grande efficacité ;
- ✓ Sélectivité élevée ;
- ✓ Résistance physique ;
- ✓ Inertie chimique ;
- ✓ Aptitude à être régénéré facilement ;
- ✓ Prix peu élevé.

Plusieurs matériaux adsorbants sont utilisés dans l'industrie pour leur rétention des métaux lourds tels que :

### **Le charbon actif**

L'adsorbant le plus communément employé est, sans aucun doute, le charbon actif. Il est similaire au charbon ordinaire mais extrêmement poreux.

Le charbon actif en poudre est souvent utilisé pour régler des problèmes temporaires de qualité de l'eau ; on l'ajoute simplement à l'eau puis on le jette avec les déchets boueux.

Le charbon actif en granulés est souvent arrangé en une couche traversée lentement par l'eau de source.

### **Les zéolites**

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ .

Il existe plus de 100 espèces de zéolites, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de  $10^{10} \text{ V.m}^{-1}$ , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. (1 g de zéolite synthétisée peut adsorber de 100 à 500 mg de métaux lourds) [106].

### **Les argiles**

Ce sont des silicates, en général d'aluminium, plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates), ou bien fibreuse (comme la sépiolite ou la palygorskite).

Il existe trois grandes familles d'argile que l'on classe selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques qui constituent leurs feuillets.

Les interstices entre les feuillets peuvent contenir des molécules d'eau ou des ions. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et de grandes capacités d'échange cationique. Les argiles peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption. L'adsorption des métaux dans des solutions monométalliques se fait alors dans l'ordre d'efficacité suivant :  $Pb > Cr > Ni > Cu$  [99].

### **Les boues rouges (red mud)**

Elles sont un sous-produit du raffinage de la bauxite en alumine. Elles sont riches en silice, en oxydes et hydroxydes métalliques (aluminium, fer, titane...), ce qui leur confère une grande réactivité de surface. La production d'une tonne d'alumine génère 1 à 2 tonnes de boue rouge selon la composition chimique et minéralogique de la bauxite. Les boues rouges sont de bons adsorbants pour les métaux lourds ; une étude montre que ce matériau peut

adsorber efficacement le plomb, le cadmium et le zinc. La quasi-totalité de ces métaux sont alors fortement liés et ils ne pourront pas être relâchés dans les conditions naturelles [99].

### ✚ Les biosorbants

Ce sont des déchets biologiques ayant de bonnes qualités de biosorption, peuvent être des déchets de microorganismes comme les bactéries mortes ou vivantes, les algues, les levures...etc [90].

### 2.3. Les polymères

Comme l'indique l'étymologie, un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique des monomères résulte de la présence sur ceux-ci de groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autres molécules de monomère.

Une molécule de monomère comporte au moins un groupe fonctionnel (voir tableau 2.2) et chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère [66].

**Tableau 2.2 :** Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire [66].

Groupe	Structure	Fonctionnalité
Groupe vinyle	$\text{-C}=\text{C-}$	2
Groupe hydroxyle	$\text{-C-O-H}$	1
Groupe carbonyle	$\text{-C=O}$	2
Groupe oxiranne	$\text{-C-C-}$ $\text{O}$	2
Groupe amine	$\text{-NH}_2$	1
Groupe silanol	$\text{-Si-O-H}$	1

Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle

de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule ; les copolymères sont constitués de deux ou plusieurs types de monomères. Certains composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose ou la lignine du bois, la chitine, ainsi que le latex et les résines naturelles, sont des polymères, ainsi que de nombreux matériaux synthétiques, comme les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [89].

### 2.3.1 Fonctionnalité

La fonctionnalité d'un monomère, c'est-à-dire son nombre de sites réactifs, est une caractéristique très importante. Lorsqu'un monomère ou le mélange de monomères possède une fonctionnalité moyenne inférieure à 2, il ne se forme que des composés de faible masse moléculaire ou des oligomères non utilisables comme matériaux. Une fonctionnalité égale à 2 permet la synthèse de polymères linéaires. Ceux-ci qui sont fusibles et solubles dans les solvants organiques, sont des matériaux thermoplastiques [66].

### 2.3.2. La polymérisation

La polymérisation désigne une réaction chimique, fonction du temps et de la température, conduisant à la formation d'un composé macromoléculaire à partir de monomères qui sont de simples molécules à double liaison carbone-carbone ( $C = C$ ). Sous l'action d'un agent physique (rayonnement ionisant) ou chimique (initiateur ou amorceur), la double liaison est ouverte ( $-C-C-$ ), donnant naissance à un radical libre qui va se fixer sur une autre molécule en agissant sur sa double liaison, et ainsi de suite jusqu'à obtention de chaînes polymériques de grands poids moléculaire. La polymérisation est donc une réaction en chaîne qui comporte les étapes suivantes:

*L'amorçage* (formation des centres actifs sur le monomère); *la propagation* (croissance des chaînes de polymère par additions successives); *la terminaison* (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) [98].

### 2.3.3. Structures

- *Structure Linéaire*

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Les chaînes ainsi formées sont reliées entre elles à l'aide de forces secondaires, telles que les forces de Van der Waals, les enchevêtrements et les liaisons hydrogène.



- **Structure réticulée**

Dans les structures réticulées, les chaînes polymériques sont reliées entre elles par des liaisons fortes, en l'occurrence des liaisons covalentes. Le matériau acquiert une structure tridimensionnelle qui limite la mobilité des molécules, et par conséquent, le matériau devient quasi infusible et insoluble [66].

#### **2.3.4. La réticulation**

La réticulation consiste à créer des liaisons de pontage entre les chaînes linéaires pour former des structures tridimensionnelles. Cette réaction peut être réalisée par voie chimique par ajout d'un agent de réticulation qui est généralement un composé polyfonctionnel, ou par exposition du matériau à un rayonnement ionisant, tel que le rayonnement Gamma, les rayons X ou un faisceau d'électrons. Selon leurs structures moléculaires, les polymères se dégradent ou se réticulent sous l'effet des rayonnements. En règle générale, les polymères contenant un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone de la chaîne principale se réticulent sous irradiation ; par contre, ceux dont le carbone est tétra-substitué se dégradent [99].

##### **2.3.4.1. Réticulation des polymères sous rayonnement (radioréticulation)**

Elle transforme un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux, et provoque une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du polymère. La réticulation modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère. Elle lui confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité et une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température ainsi qu'une durée de vie plus élevée [78].

##### **✓ Propriétés des polymères réticulés sous rayonnement**

La réticulation conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein du polymère, les propriétés tant chimiques que mécaniques et thermiques du polymère vont s'en trouver modifiées. Selon la nature chimique du polymère, certaines modifications vont être plus significatives que d'autres. Il est parfois dit que la réticulation transforme un thermoplastique en un matériau thermo dur. Ceci n'est pas correct, car le réseau du thermoplastique réticulé ne va pas être aussi dense que celui d'un polymère thermodur comme une résine époxy. Ainsi, la distance entre 2 nœuds de réticulation dans le polyéthylène a été évaluée à 100 atomes de carbone [1,66].

### **Stabilité chimique (Taux de gel)**

Tous les polymères réticulés voient leur stabilité chimique s'améliorer dans leurs solvants usuels. Le taux d'insolubilité d'un polymère réticulé dans ses solvants usuels permet de caractériser le niveau de réticulation d'un polymère. Il est encore appelé *taux de gel*, et d'une manière générale, il croît selon une courbe exponentielle avec la dose.

La tenue à l'hydrolyse des polymères réticulés peut également être sensiblement améliorée après irradiation. Après réticulation, les polymères présentent également une tenue significativement améliorée à des agents chimiques agressifs [66].

### **Résistance mécanique**

En premier lieu, il faut noter que la réticulation sous rayonnement, bien qu'elle implique un rapprochement des chaînes polymères les unes des autres, n'entraîne pas de variation dimensionnelle en retrait des pièces traitées qui soit notable ou significative.

En second lieu, la réticulation peut dans certains cas de polymères, améliorer leurs caractéristiques mécaniques, dont principalement :

- ✓ la dureté,
- ✓ la résistance au fluage, pour tous les types de déformation : traction, flexion, torsion, compression, cisaillement ...,
- ✓ la tenue au choc,
- ✓ la résistance à la fissuration sous contrainte (« stresscracking »),
- ✓ la résistance à l'abrasion.

Les variations peuvent être plus ou moins importantes, selon les caractéristiques et selon les polymères [11].

### **Tenue thermique**

Ce sont les propriétés thermiques des polymères qui sont les plus modifiées par la réticulation sous rayonnement. Elle confère aux plastiques des propriétés d'infusibilité et améliore très nettement leur stabilité dimensionnelle en température. D'une manière générale, elle repousse leur température limite d'utilisation vers les températures plus élevées. Plus précisément, au dessus de la température à partir de laquelle le polymère commence usuellement à fluer, le polymère radioréticulé va présenter un comportement caoutchoutique, et ainsi conserver une grande partie de ses caractéristiques thermomécaniques et dimensionnelles.

### ✚ *Le taux de gonflement (Gonf%)*

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant [67]. La composition chimique du matériau, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre [31]. Il est exprimé par le rapport du poids de l'adsorbant hydraté sur le poids de l'adsorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption. Les caractéristiques du gonflement de l'hydrogel dépendent des groupements fonctionnels présents. Pour un hydrogel donné, le taux de gonflement dépend du pH et de la force ionique de la solution et on le caractérise car la détermination de la taille des pores du réseau de gel et le volume de l'hydrogel dépendent considérablement des propriétés de gonflement [50].

### ✚ *Le taux de diffusion*

Le taux de diffusion décrit des modèles théoriques ou pratiques dans lesquelles de petites molécules liquides ou gazeuses (en général gazeuses) migrent au travers des polymères. La diffusion dépend de paramètres tels que : la température à laquelle le migrant diffuse, la masse molaire du migrant (une substance de masse molaire élevée diffusera plus lentement), la concentration du migrant dans la matrice de polymère et la géométrie de la matrice de polymère [84].

Une classification de la nature de diffusion a été proposée par Alfrey et al. (1962) [22] en fonction de la vitesse de diffusion du solvant et du taux de relaxation des polymères : diffusion Fickienne (Cas I) et diffusion non Fickienne (Cas II, anormale).

#### *La diffusion Fickienne*

La diffusion Fickienne est souvent observée dans le réseau du polymère, quand la température est bien au dessus de la température de transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ). Quand le polymère est à l'état caoutchouteux, les chaînes du polymère ont une grande mobilité, donc le solvant peut pénétrer aisément. Cependant, la diffusion Fickienne est caractérisée par le taux de diffusion du solvant  $R_{diff}$ , plus lent que le taux de relaxation  $R_{relax}$  ( $R_{diff} \ll R_{relax}$ ), un large gradient de pénétration est observé dans le système. Le profil de concentration du solvant voit une décroissance exponentielle de la région complètement gonflée vers le cœur du polymère [22].

La distance de diffusion est proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$F = kt^{1/2} \quad (2.1)$$

Où F est la quantité du solvant absorbée par unité de surface du polymère au temps t, k est une constante liée à la structure du réseau

#### *La diffusion non Fickienne*

La diffusion non Fickienne est principalement observée dans les polymères vitreux, par exemple lorsque la température de l'étude est au-dessous de Tg. A une température donnée au-dessous de Tg, les chaînes de polymères ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre la pénétration immédiate du solvant dans le cœur du polymère.

Il existe deux types de diffusion non-Fickienne :

1-Diffusion cas II.

2- Diffusion anormale.

La différence entre ces deux types de diffusion concerne le taux de diffusion du solvant ; dans le cas de la diffusion cas II, le taux de diffusion d'un solvant est plus rapide que le processus de relaxation ( $R_{diff} \gg R_{relax}$ ) ; par contre dans le cas de diffusion anormale, le taux de diffusion du solvant et le processus de relaxation sont du même ordre ( $R_{diff} \sim R_{relax}$ ).

En général, la diffusion cas II est observée pour les solvants ayant une haute activité. Les caractéristiques de cette diffusion sont les suivantes :

- 1) Une augmentation rapide de la concentration du solvant dans la région gonflée, ce qui mène à un front de pénétration du solvant très nette entre la région gonflée et le noyau interne du polymère.
- 2) La concentration du solvant est assez constante dans la région gonflée derrière le front de pénétration du solvant.
- 3) Le front de pénétration du solvant est fort et avance à un taux constant, donc la distance de diffusion est directement proportionnelle au temps.

$$F = kt^n \quad (2.2)$$

F est la quantité du solvant au temps t, k est une constante liée à la structure du réseau et n est un paramètre qui détermine le type de diffusion.

- 4) Il y a un temps d'induction de profil de concentration Fickienne qui précède le front de pénétration du solvant dans le polymère vitreux.

5) Les diffusions Fickienne et cas II sont considérées comme processus de transport limite. La diffusion anormale les lie entre elles et est caractérisée par la relation suivante [22].

$$F = kt^n \text{ où } 1/2 < n < 1$$

**Tableau 2.3:** Quelques exemples de polymères et leurs utilisations dans le traitement des polluants (comparaison avec le charbon actif et la zéolite).

Polymère	Métaux lourds	Taux adsorption	Bibliographie
Poly(N-vinyl 2-Pyrrolidone-g-Acide tartarique)	ion uranyle	53.2–72.2 mg $UO_2^{+2}$ /g de gel sec à pH 1.8, et 35.3–60.7 mg $UO_2^{+2}$ /g de gel sec à pH 3.8.	[29]
Poly(acrylamide-co-acide acrylique)	ion uranyle	70–320 mg/g ions uranyl d'une solution de nitrate d'uranyle et 70–400 mg/g ions uranyle d'une solution d'acétate d'uranyle.	[25]
Poly(acrylamide-co-acide acrylique)	ion uranyle	236.6mg/g	[20]
Chitosane	Cu et Zn	42% et 40% de rétention respectivement.	[49]
Alginate de calcium	Cd(II), Pb(II)	respectivement de 182 et 167mg/g	[41]
Fibres de poly(éthylène téréphtalate)-g- acide itaconique /acrylamide	Cu(II),Ni(II) et Co(II)	respectivement de 7.73, 13.79 et 14.81 mg/g	[53]
PVP/AAC	Fe(III), Cu(II) et Mn(II)	respectivement de 36, 23 et 14 mg/g	[12]
Polymères avec des groupements amidoxime enrichi	$UO_2^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$	respectivement de 390, 310, 217 et 184 mg/g	[13]
Carboxyméthylchitine et carboxyméthylchitosane	Sc et Au	respectivement de 37.59 et 11.86 mg/g	[71]
Polyéthylèneimine/acrylamide	Pb(II) et Cd(II)	respectivement de 19 et 12.6 mg/g	[34]
Chitosane (vers à soie)	Pb(II) et Cu(II)	respectivement de 87 et 72 mg/g	[17]
Charbon actif et Zéolite	Pb(II) et Cu(II)	respectivement de 61 et 12 mg/g et de 94 et 33 mg/g	[47]

### 2.3.5. L'acrylamide

L'acrylamide est le nom usuel du 2-propénamide (amide acrylique) de formule brute  $C_3H_5NO$  et de masse molaire de  $71,0779 \text{ g mol}^{-1}$  ; sa solubilité dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est de  $2040 \text{ g/l}$ , sa masse volumique est de  $1,13 \text{ g/cm}^3$ . L'acrylamide est un produit utilisé dans l'industrie des plastiques, il est utilisé aussi dans la clarification de l'eau autant que flocculant en raison de la présence du groupement amide hydrophile et de la répartition des charges négatives le long du squelette macromoléculaire [18]. Il peut apparaître spontanément lors de la cuisson d'aliments riches en hydrates de carbone (amidon, sucres) et en protéines à plus de  $120^\circ\text{C}$  [102].

C'est une molécule cancérigène et reprotoxique\* (\*chez l'animal, non étudié chez l'homme) qui est considérée par l'OMS comme présentant un risque pour la santé humaine.

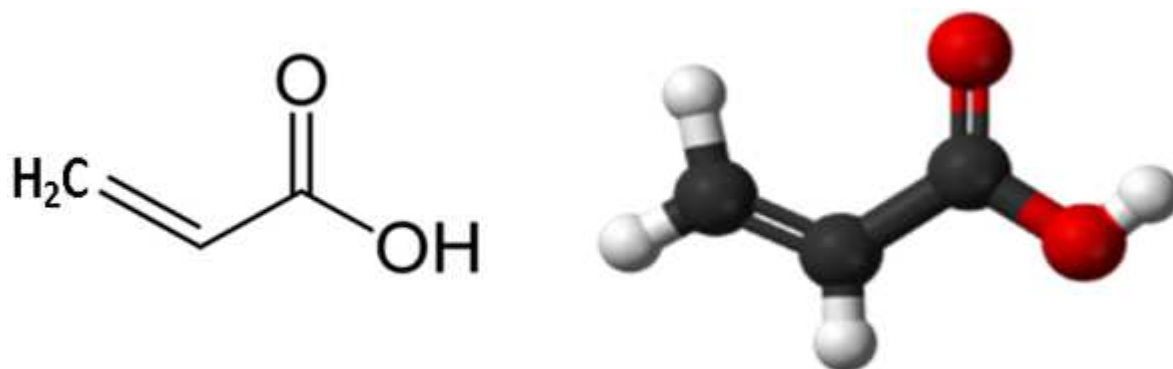


*Figure 2.2 : Structure chimique de l'acrylamide [102].*

### 2.3.6. L'acide acrylique

L'acide acrylique ou l'acide acroléïque ou l'acide prop-2-énoïque est un composé organique de formule brute  $C_3H_4O_2$  et de structure moléculaire:  $CH_2=CHCOOH$ .

C'est un acide carboxylique, liquide incolore à l'odeur âcre. Sa masse molaire est de  $72,0627 \text{ g mol}^{-1}$ , son  $pK_a$  est de  $4,25$  [103].



*Figure 2.3 : Structure chimique de l'acide acrylique [103].*

## 2.4. Les métaux lourds

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme [97].

### 2.4.1. Pollution par les métaux lourds

Le terme pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui sans être vraiment dangereuses pour les organismes exercent une influence perturbatrice sur l'environnement et conduisent à son altération. Les milieux considérés sont : l'air (la pollution atmosphérique), l'eau (la pollution des nappes souterraines, des cours d'eau, des lacs et des mers) et les sols (pollution souvent constituée d'anciens dépôts de déchets).

Une partie très significative de la pollution de notre environnement est liée à ce que l'on appelle les métaux lourds. Or, ces métaux lourds sont des éléments constitutifs de beaucoup de produits que nous utilisons quotidiennement [98].

### 2.4.2. Les principales sources d'émission des métaux lourds

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Les principales autres sources d'émission sont les suivantes :

*Tableau 2.4: Principaux métaux lourds émis à l'atmosphère [104].*

<b>Industrie émettrice</b>	<b>Principaux métaux lourds émis à l'atmosphère</b>
<b>Combustibles minéraux solides</b>	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu)
<b>Combustion fioul lourd</b>	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn)
<b>Combustion du charbon,</b>	Mercure (Hg), Zinc (Zn)
<b>Combustion du pétrole</b>	Mercure (Hg)
<b>Combustion biomasse</b>	Cadmium (Cd)
<b>Incinération de déchets</b>	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Zinc (Zn)
<b>Production de verre</b>	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se)
<b>Fabrication de certains verres (cristal),</b>	Plomb (Pb)
<b>Métallurgie des ferreux</b>	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Fer (Fe)
<b>Métallurgie non ferreux</b>	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn)
<b>Fonderie</b>	Chrome (Cr)
<b>Production de zinc</b>	Cadmium (Cd)
<b>Industrie du chlore</b>	Mercure (Hg)
<b>Production de ciment</b>	Chrome (Cr)
<b>Production de chlore</b>	Mercure Hg
<b>Première et seconde fusion du plomb</b>	Plomb (Pb)
<b>Fabrication de batteries électriques,</b>	Plomb (Pb)
<b>Usure des caténaires induit par le trafic ferroviaire</b>	Cuivre (Cu)

### 2.4.3. La pollution par les métaux lourds en Algérie

L'Algérie est aujourd'hui confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle. Le parc industriel national est ancien et fréquemment polluant. En outre, le processus d'industrialisation s'est effectué dans des conditions ne tenant pas compte des impératifs écologiques. On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m<sup>3</sup> d'eau usée, en majorité déversée dans les enceintes portuaires. Le port d'Alger seul reçoit 53% des charges polluantes ; suivi par les ports d'Oran (13%) et Annaba (9%), ces ports connaissent les pics les plus élevés des rejets chargés en métaux lourds. Des statistiques récentes montrent qu'en Algérie 5 ports dépassent les normes pour le mercure , 2 pour le



plomb, 4 pour le cuivre, 4 pour le zinc et 1 pour le chrome. Les cas d'industries générant ce genre de pollution sont nombreux : unité d'électrolyse de zinc de Ghazaouet, industrie papetière de Mostaganem et Baba Ali, tannerie de Djelfa et Jijel, textile Draa Ben khedda, sidérurgie d'Annaba..., tandis que les capacités d'épuration des effluents industriels représentent environ 20 millions de m<sup>3</sup>/an, soit quelques 10% du volume d'eau résiduaire [21,100].

*Tableau 2.5: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [113].*

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
<b>Aluminium</b>	mg/l	3	5
<b>Cadmium</b>	mg/l	0.2	0.25
<b>Cuivre total</b>	mg/l	0.5	1
<b>Mercure total</b>	mg/l	0.01	0.05
<b>Plomb total</b>	mg/l	0.5	0.75
<b>Chrome total</b>	mg/l	0.5	0.75
<b>Etain total</b>	mg/l	2	2.5
<b>Manganèse</b>	mg/l	1	1.5
<b>Nickel total</b>	mg/l	0.5	0.75
<b>Zinc Total</b>	mg/l	3	5
<b>Fer</b>	mg/l	3	5

#### 2.4.4 Toxicité des métaux lourds en général

Les métaux lourds sont des polluants particulièrement toxiques pour la santé humaine. Cette toxicité est renforcée par un phénomène d'assimilation et de concentration dans l'organisme qu'on appelle la bioaccumulation. Les métaux lourds présents dans les micro-organismes, les algues, les végétaux, les poissons et les autres animaux sont ingérés et s'accumulent dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. En bout de chaîne, certains métaux, notamment le plomb, se retrouvent en quantité concentrée dans l'organisme du consommateur final.

Les métaux lourds peuvent pénétrer dans l'organisme par ingestion (via la chaîne alimentaire notamment) mais également par inhalation. Les effets toxiques ne se manifestent qu'au-delà de certaines doses mais «il n'y a pas d'accord général sur les doses à risques, la seule certitude est qu'on ne connaît, à ce jour, aucun rôle biologique utile à l'homme et que, par conséquent, moins l'homme ingère ou absorbe de métaux lourds, mieux c'est.» [40].

### ✓ Le plomb

Le plomb est un métal gris bleuâtre malléable dont la masse volumique est de  $11.35\text{g/cm}^3$ . Il en existe quatre isotopes naturels  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . On le retrouve dans tous les compartiments environnementaux à savoir l'hydrosphère, la stratosphère, la biosphère et l'atmosphère. Le plomb élémentaire a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements X,  $\gamma$  et électromagnétiques [73].

#### *Toxicité du plomb*

La toxicité du plomb est très aiguë. Le plomb est une neurotoxine naturelle. Ce métal est à l'origine du saturnisme, terme qui désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Le plomb affecte le système nerveux, les reins et le sang. Les enfants sont particulièrement sensibles et peuvent développer des troubles neurologiques tels que : diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modifications du comportement, stagnation du développement intellectuel, voire baisse du quotient intellectuel pouvant aller de 4 à 15 points. Une plombémie importante peut entraîner des encéphalopathies aiguës [62].

### ✓ Le cuivre

Elément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ , c'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à  $1\text{ mg/l}$  sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou

de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [19].

### *Toxicité du cuivre*

En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejetés lors de son application dans l'agriculture ; une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène.

Il y a des articles scientifiques qui montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet continuent [87]. À des concentrations plus élevées, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  se révèle également toxique pour les organismes supérieurs, mais à faible concentration, il est au contraire un nutriment essentiel au développement de ces organismes, y compris chez l'homme, où on le trouve très largement distribué dans les différents tissus, surtout dans le foie, les muscles et les os. Son rôle biologique provient de sa présence comme coenzyme et dans divers pigments [79].

### ✓ **Le fer**

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer 56 est le nucléide stable le plus lourd issu de la combustion du silicium par réactions  $\alpha$  lors de la nucléosynthèse stellaire, qui aboutit en fait au nickel 56, lequel est instable et donne du  $^{56}\text{Fe}$  par deux désintégrations  $\beta^+$  successives ; les éléments de numéro atomique plus élevé sont synthétisés par des réactions plus énergétiques intervenant plutôt lors de l'explosion de supernovae. Le fer est ainsi l'élément le plus abondant

au cœur des étoiles géantes rouges ; c'est également le métal le plus abondant dans les météorites ainsi que dans le noyau des planètes, comme celui de la terre [80].

### *Toxicité du fer*

Indispensable à l'organisme, le fer est un oligo-élément absorbé essentiellement au niveau du duodénum (partie de l'intestin grêle); il participe à de nombreuses réactions chimiques. La fonction essentielle du fer est le transport de l'oxygène grâce à l'hémoglobine contenue dans les globules rouges (hématies).

**Le terme sidérose** désigne une intoxication par le fer. La plupart des sidéroses sont le résultat d'une ingestion accidentelle de sels ferreux (enfants). Dans quelques cas, l'absorption a un but suicidaire. Les propriétés toxiques du fer sont liées au fait que celui-ci possède la capacité d'induire la formation de radicaux libres ayant pour conséquence une modification des graisses de l'organisme : la peroxydation lipidique. L'intoxication par le fer entraîne les symptômes suivants :

Apparaissent tout d'abord des troubles digestifs qui sont suivis par une amélioration de l'état de santé du patient puis par l'aggravation liée à l'intoxication de l'ensemble de l'organisme, entraînant l'impossibilité pour certains organes d'assurer leurs fonctions élémentaires (choc toxique), suivie d'une acidose métabolique et un coma. L'intoxication par le fer entraîne également l'apparition de problèmes de coagulation sanguine. L'évolution se fait vers des troubles digestifs à type de séquelles du tube digestif et de modifications anatomiques du tube digestif à type de sténose [81].

## **2.5. Techniques d'analyses**

### **2.5.1. Les méthodes de caractérisation du polymère**

#### **2.5.1.1. Mise en évidence de l'adsorption des métaux lourds par la microscopie électronique**

La microscopie électronique a été inventée par Knoll et Ruska en 1931. Depuis, cette technique a considérablement évolué et est devenue indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique et des nanomatériaux proprement dits. Les applications de la microscopie électronique couvrent un très vaste domaine, de l'observation d'échantillons biologiques comme le noyau des cellules à l'analyse d'échantillons industriels dans la métallurgie ou l'industrie des semi-conducteurs. Il existe deux types de microscopes électroniques: microscope électronique en transmission, et microscope électronique à balayage [73].

✓ **Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe de la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface d'un échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux.

En combinant, l'analyse MEB à celle de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), le MEB peut apporter une précieuse contribution dans la détermination de la répartition des différents éléments chimiques à la surface de l'échantillon.

L'EDX donne des informations sur la caractérisation chimique élémentaire de l'échantillon à analyser. Son principe est que les rayons X émis par l'échantillon suite aux excitations des atomes par le faisceau d'électrons sont mesurés. Après qu'un atome de l'échantillon ait été ionisé par un électron du faisceau incident, l'atome retourne dans son état fondamental en émettant un rayonnement X. Les énergies des rayons X étant caractéristiques de l'atome émetteur, il est alors possible d'identifier les espèces atomiques présentes dans l'échantillon, et de mesurer les rapports atomiques [73].

**2.5.1.2. Mise en évidence des interactions lors de l'adsorption par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) fait appel à la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette technique spectroscopique sert principalement à déterminer avec précision la composition des matériaux.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules vibrent à des fréquences précises, ce qui correspond à des niveaux d'énergie discrets (modes vibrationnels). Ces différents modes vibrationnels sont propres à chaque molécule, ce qui en permet l'identification précise. Elle consiste à faire passer un faisceau de lumière contenant plusieurs fréquences lumineuses infrarouges à travers un échantillon ou à le faire réfléchir à sa surface, et de mesurer simultanément la quantité de lumière absorbée pour chacune des fréquences. Le signal infrarouge brut détecté constitue un interférogramme [73].

### 2.5.1.3. Diffraction de rayons X (EDXRF)

Un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon à étudier. Les éléments de celui-ci absorbent l'énergie ainsi reçue et la restituent sous forme de fluorescence, les radiations émises dépendant des sauts d'énergie des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes, et sont donc caractéristiques de chacun des éléments. Cette émission se traduit donc par un pic d'énergie caractéristique (*pour le fer, le plomb, etc.*), lequel est mesuré par un détecteur qui transforme les paramètres de l'émission en valeurs physiques permettant de visualiser l'émission sous forme de pics caractéristiques des divers éléments présents dans l'échantillon. On obtient ainsi une analyse élémentaire, c.-à-d. une analyse qui fournit la liste des éléments (*Fe, Pb, Cu, etc.*) de façon qualitative ou semi-quantitative (on peut déterminer les éléments majeurs, mineurs, et les traces) [108].

### 2.5.2. Techniques d'analyse des métaux lourds

Le choix d'une méthode analytique de dosage est avant tout conditionné par la nature de l'échantillon à analyser, par la concentration présumée de l'analyte, par les interférences potentielles dues à la matrice. A cela, il faut ajouter les besoins associés à la cadence des analyses ainsi que le coût et les moyens disponibles pour l'investissement. Aucune technique ne pourra satisfaire tous ces critères.

Selon Biney et *al.* (1994) [73], plusieurs méthodes ont été utilisées pour doser les éléments présents à l'état de traces dans des matrices écologiques. Citons l'émission X induite par protons (PIXE), l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la fluorescence X (XRF) et la spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence. Mais la plupart de ces méthodes sont très coûteuses.

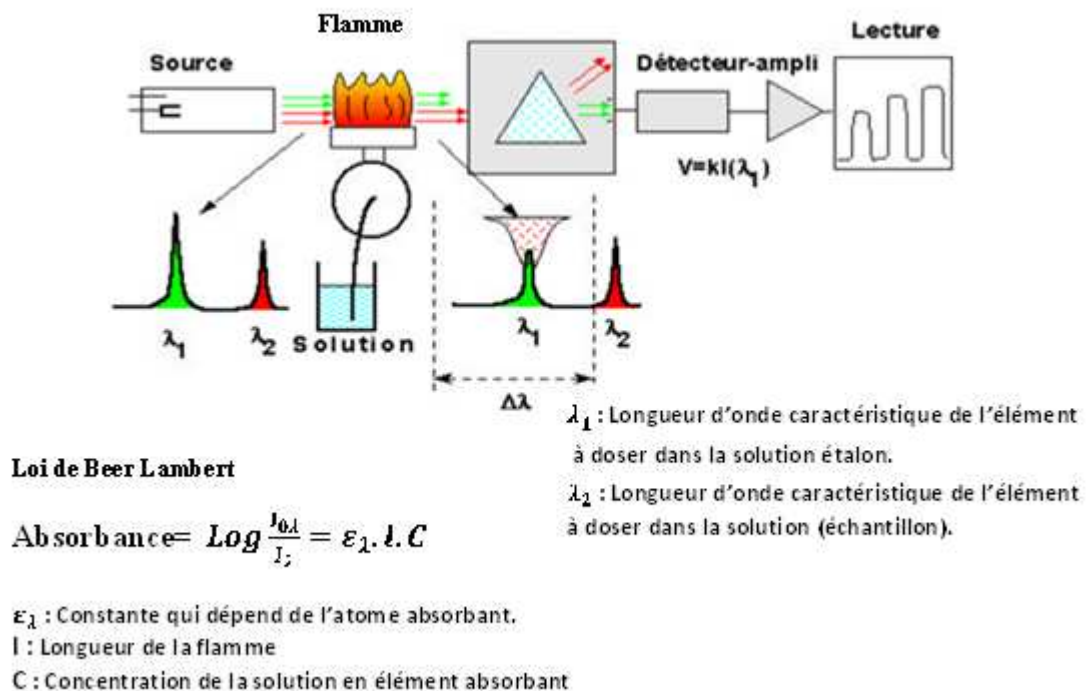
La méthode de loin la plus couramment utilisée pour le dosage des métaux lourds est celle de la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Elle a pour avantage d'être rapide, sensible, simple et de pouvoir analyser des mélanges complexes sans séparation préalable [107].

#### 2.5.2.1. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

L'absorption atomique permet de doser environ 70 éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La simplicité de la méthode conduit, surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants [87].

Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique basé sur la propriété des éléments atomiques à passer d'un état fondamental (énergie minimum) à un état excité de plus haute énergie. Le passage de la forme ionique (métal en solution) à la forme atomique se produit par une source thermique (source atomisation). L'état excité étant instable, le retour à l'état fondamental s'effectue avec émission d'un photon dont la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est caractéristique de l'élément à doser. C'est la différence entre l'intensité incidente ( $I_{0\lambda}$ ) et l'intensité transmise ( $I_{0\lambda} - I_\lambda$ ), dite absorbance, enregistrée par un dispositif photoélectrique du spectrophotomètre, qui est mesurée. Cette absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément dosé et se base sur la loi de Beer- Lambert.



**Figure 2.4:** Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) [42].

## 2.6. Modélisation

L'adsorption sur des matériaux polymériques est considérée comme une technique fiable, efficace et à faible coût pour l'élimination des métaux provenant des effluents liquides.

Le modèle d'adsorption des métaux à partir de solutions aqueuses sur diverses matrices polymériques n'est pas pleinement développé. Il est présumé que le processus d'adsorption est contrôlé par divers processus, tels que:

- ✓ Transfert des ions métalliques de la solution en vrac vers le film limite couvrant la surface de l'adsorbant
- ✓ Le transport des ions métalliques du film limite à la surface de l'adsorbant, (en externe diffusion)
- ✓ Transfert de l'ion métallique de la surface vers les sites intra-particulaires actifs, (en interne diffusion)
- ✓ Adsorption des ions métalliques sur les sites actifs d'adsorbant.
- ✓ Les deux derniers processus sont étroitement liés à la composition et la morphologie des matrices polymériques utilisées pour l'adsorption.

### 2.6.1. Modélisation de l'adsorption

#### 2.6.1.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan de matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse du polluant entre les deux phases en fonction du temps. Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter plusieurs étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre la phase liquide et la phase solide. Au nombre de modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo-premier-ordre, le modèle de pseudo-second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris (1963). La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse externe et de diffusion intra-particulaire.



✚ **Le modèle de pseudo- premier- ordre**

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo-premier-ordre, l'équation de Lagergren (1898) s'écrit comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{1ads}(Q_e - Q_t) \quad (2.3)$$

Après intégration et utilisation des conditions initiales  $Q_t=0$  à  $t=0$   $Q_t=Q_e$  à  $t=t_e$  l'équation (2.3) devient :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - \frac{K_{1ads}}{2.303} \cdot t \quad (2.4)$$

Où,  $Q_e$  (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) représente la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre,  $t$  (temps). Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes), en calculant  $k_1(t^{-1})$  qui représente la constante cinétique d'ordre 1 [61].

✚ **Le modèle de pseudo- second- ordre**

Le modèle de Ho et McKay (1999), un modèle cinétique de pseudo-second-ordre est défini par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{2ads}(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.5)$$

Après intégration, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_{2ads} \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_{2ads}Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (2.6)$$

Contrairement au modèle pseudo-premier-ordre, le modèle cinétique de pseudo-second-ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption), la constante cinétique d'ordre 2 est désignée par  $K_2$ (g de sorbant/g de soluté/t) [61].

**2.6.1.2. Modélisation des équilibres d'adsorption**

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.7)$$

Où,  $C_e$  est la concentration d'ions métalliques à l'équilibre en solution ( $\text{mg.l}^{-1}$ );  $Q_e$  est la capacité d'absorption des métaux par l'adsorbant ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) à l'équilibre,  $m$  est la masse de l'adsorbant (mg) et  $V$  : le volume de la solution (l).

### ✓ Modélisation de l'adsorption mono composée

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité des différents matériaux. Au nombre des modèles rapportés dans la littérature, figurent les équations de Freundlich, de Langmuir et celles qui sont de type Dubinin-Radushkevich (D-R).

#### 2.6.1.3. Les isothermes d'adsorption

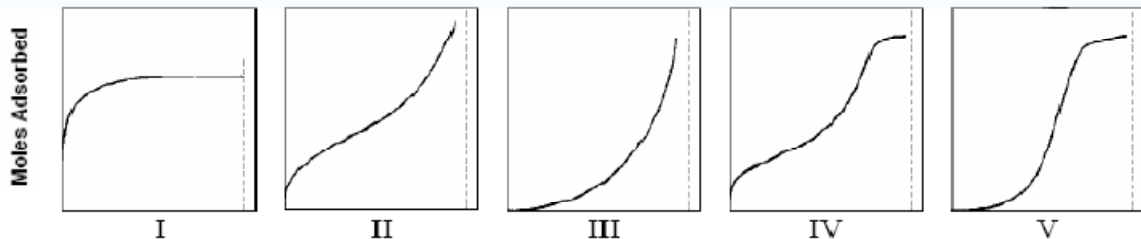
Il est important de souligner que les études d'équilibre de sorption ont pour but de déterminer la capacité d'adsorption du sorbant, qui peut être décrite par une isotherme de sorption, caractérisée par une certaine constante dont les valeurs expriment les propriétés de surface et l'affinité des matériaux adsorbants.

#### ➤ Les différents types d'isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption est donnée par Brauner, Emmett et Teller, elle est également dite « BET », en référence aux initiales de ces auteurs. Elle comprend 5 types d'isothermes (Voir figure 2.5)

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes d'adsorption en monocouches sont généralement obtenues dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une couche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant.



*Figure 2.5 : les différents types d'isothermes d'adsorption [76].*

### Type I (H)

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

### Type II (L)

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

### Type III et IV respectivement (S1 et S2)

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine).

### Type V (C)

Ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seule l'isotherme de Langmuir a pu être généralisée au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés [87].

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux, sont répertoriés dans la littérature (Marquadt, 1963 et Fristoe, 1983).

Les modèles développés par Langmuir et Freundlich demeurent néanmoins les plus utilisés (Langmuir, 1918 et Freundlich, 1906) [73].

#### Le modèle de Langmuir (1916)

Ce modèle traite l'adsorption comme une réaction stœchiométrique 1 : 1 par laquelle une espèce unique vient occuper les sites d'adsorption (S) d'un adsorbant unique, à une température fixe :

$$S+M \rightarrow SM$$

Le modèle considère par ailleurs que l'adsorbant comprend un nombre fini de sites et possède la même affinité vis-à-vis de toutes les molécules de l'espèce métallique considérée. Cependant, ce modèle d'isotherme selon Langmuir est soumis à deux restrictions :

- L'adsorption doit être en monocouche.

- L'énergie d'adsorption de tous les sites doit être identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins. Ceci implique une surface homogène, ainsi que l'absence d'interaction entre particules adsorbées [107].

Différents modes de linéarisation de l'équation de Langmuir ont été proposés pour faciliter l'estimation des paramètres  $Q_{\max}$  et  $K_L$ . Celui formulé par Langmuir lui-même a été souvent utilisé. Il consiste à tracer  $(C_e/Q_{\max}) = f(C_e)$  en rapport avec la transformation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max}} \cdot \frac{1}{Q_{\max}} C_e \quad (2.8)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $(1/Q_{\max})$ , et d'ordonnée à l'origine de  $(1/(Q_{\max} \cdot K_L))$ . Elle permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre : la capacité maximale d'adsorption ( $Q_{\max}$ ) et la constante d'équilibre ( $K_L$ ) [74].

La particularité essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être expliquée par une constante adimensionnelle dite facteur de séparation ou constante d'équilibre notée  $R_L$  et définie comme suit :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (2.9)$$

Cette constante détermine la nature de l'adsorption suivant les cas :

- ❖  $R_L > 1$ , l'isotherme est non favorable ;
- ❖  $R_L = 1$ , l'isotherme est linéaire ;
- ❖  $0 < R_L < 1$ , l'isotherme est favorable ;
- ❖  $R_L < 0$ , l'isotherme est irréversible.

#### 🚩 Le modèle de Freundlich (1906)

C'est un modèle de sorption non linéaire. Ce modèle propose une sorption monocouche avec une distribution énergétique hétérogène de sites actifs, accompagnés par des interactions entre les molécules adsorbées. La forme générale de ce modèle est la suivante [75]:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.10)$$

Où,  $K_F$  ( $l \cdot g^{-1}$ ) est la capacité d'adsorption,  $n$  est une constante liée à l'intensité de l'adsorption de l'adsorbant. La forme logarithmique de l'équation est la suivante:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \cdot \text{log } C_e \quad (2.11)$$

$K_F$  et  $1/n$  peuvent être déterminés à partir de la droite linéaire  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ .

#### ✚ **Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1962)**

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus générale que celle de Langmuir, car elle ne considère pas que la surface est homogène ou a potentiel d'adsorption constant. L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit sous la forme de [108,33] :

$$Q_e = Q_D \cdot e^{-BD \cdot \varepsilon^2} \quad (2.12)$$

La forme logarithmique de l'équation (2.10) est la suivante:

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}Q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (2.13)$$

Où  $Q_e$  est la quantité d'ions métalliques adsorbée à l'équilibre,  $B_D$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption,  $Q_D$  est la capacité théorique de saturation, et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi exprimé par l'équation :

$$\varepsilon = RT \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.14)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K) et  $T$  est la température absolue en (K). Les valeurs de  $Q_D$  et  $B_D$  sont déduites de la régression linéaire de  $\text{Ln}(Q_e)$  en fonction de  $\varepsilon^2$ .

L'énergie moyenne d'adsorption ( $E_D$ ) selon le modèle de Dubinin-Radushkevich a été déterminée par l'expression [109] :

$$E_D = 1/\sqrt{(2B_D)} \quad (2.15)$$

#### ✓ **Modélisation de l'adsorption compétitive**

Compte tenu que les effluents réels sont multi-composés, des modèles mathématiques ont été développés en vue d'apprécier l'effet de la présence d'un composé sur l'adsorption d'un autre et aussi pour favoriser la compréhension et la description du comportement des différents mélanges des polluants parmi les modèles l'adsorption compétitive les plus utilisés, figurent l'équation de Langmuir pour l'adsorption compétitive appelé (modèle de Langmuir étendu), et le modèle de Jain et Snoeyink.

### ✚ Le modèle de Langmuir étendu

Le modèle de Langmuir étendu est très utilisé pour décrire l'adsorption compétitive. Les hypothèses du modèle sont les mêmes qu'en système mono composé. Il s'applique ainsi aux mélanges dont chacun des composés suit le modèle de Langmuir lorsqu'il est seul en solution.

La capacité d'adsorption du composé  $i$  dans un mélange de  $N$  soluté s'écrit :

$$Q_{ei} = \frac{b_i \cdot Q_{mi} \cdot C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{ej}} \quad (2.16)$$

$b_i$  et  $Q_{mi}$  sont des constantes de Langmuir calculés en mono composé pour le composé  $i$ .

### ✚ Le modèle de Jain et Snoeyink

Le modèle de Jain et Snoeyink n'est applicable que dans le cas où les composés mis en compétition ont des capacités d'adsorption voisines en système monocomposé.

Dans le cas contraire, Jain et Snoeyink ont proposé un modèle basé sur l'équation de Langmuir, qui suppose que pour le composé le plus adsorbable, une partie de l'adsorption se fait sans compétition, pour un système binaire, les capacités d'adsorption à l'équilibre sont exprimées comme suit :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{m1} - Q_{m2} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1}} + \frac{Q_{m2} \cdot b_1 \cdot C_{e1}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (2.17)$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{m2} \cdot b_2 \cdot C_{e2}}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (2.18)$$

Les raisons pour lesquels une partie de l'adsorption se fait sans compétition, peuvent être d'ordre stérique, si l'un des deux adsorbants ne peut pénétrer dans l'ensemble du réseau poreux, ou d'ordre chimique (relativement au soluté et/ou l'adsorbant) [70].

Tableau 2.6 : Les différents types d'isothermes [70].

Isotherme	Equation	Observations
Freundlich	$q_e = a_F C_{eq}^{b_F}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>a_F</math> et <math>b_F</math> sont des paramètres empiriques. <math>b_F</math> est généralement <math>&lt; 1</math> (Gerente et al. 2007)</li> </ul>
Langmuir	$q_e = \frac{q_{e,max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>q_{e,max}</math> est la capacité d'adsorption maximale et <math>b</math> est une constante (Gerente et al, 2007)</li> </ul>
BET	$q_e = \frac{q_{e,max} K_b C_{eq}}{(C_i - C_{eq}) \left[ 1 + (K_b - 1) \frac{C_{eq}}{C_i} \right]}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>q_{e,max}</math> est la capacité d'adsorption maximale, <math>K_b</math> est une constante, <math>C_s</math> est la concentration où tous les sites sont saturés. Ce modèle est valide pour les multicouches dans une surface homogène (Do, 1998)</li> </ul>
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^{b_R}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>K_R</math> et <math>a_R</math> sont des constantes, l'exposant <math>b^R</math> varie entre 0 et 1 (Gerente et al, 2007)</li> </ul>
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_{eq})$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>R</math> est la constante des gaz parfaits, <math>T</math> est la température absolue, <math>a_T</math> et <math>b_T</math> sont des constantes (Gerente et al, 2007)</li> </ul>
Dubinin –Radushkevich	$q_e = q_D \exp(-B_D \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>q_0</math> est la capacité théorique de saturation de D-R, <math>B_D</math> est une constante liée à l'énergie d'adsorption, <math>\varepsilon</math> est le potentiel de Polanyi, <math>P</math> est la pression des espèces adsorbées et <math>P_0</math> la pression de la vapeur saturante (Do, 1998)</li> </ul>
Toth	$q_e = \frac{q_{e,max} a_t C_{eq}}{\left(1 + (a_t C_{eq})^{t_r}\right)^{1/t_r}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>a_t</math> est une constante qui joue le rôle inverse du potentiel d'adsorption, et l'exposant <math>t_r</math> caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant (Do, 1998)</li> </ul>
Langmuir-Freundlich (Sips)	$q_e = \frac{q_m a_5^{1/b_5} C_{eq}^{1/b_5}}{1 + (a_5 C_{eq})^{1/b_5}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>a_5</math> et <math>b_5</math> sont les paramètres de l'isotherme (Do, 1998).</li> </ul>

## **3.MATERIELS ET METHODES**



### 3.1. Optimisation des paramètres de synthèse du copolymère (Concentration et Dose d'irradiation)

#### 3.1.1. La concentration

Plusieurs solutions de monomères d'AAM et d'AAc (FLUKA) sont préparées dans de l'eau distillée à différentes concentrations (AAM/AAc) exprimées en rapport molaire de : (0/100, 85/15, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70, 20/80, 15/85, 100/0) en trois exemplaires. Ces solutions sont placées dans des pailles en polyvinylchloride (PVC) de 5 mm de diamètre à l'aide de seringues, puis scellées avec une soudeuse. Toutes ces manipulations sont faites avec soin et sous hotte chimique en raison de la toxicité de l'acrylamide.

#### 3.1.2. La dose d'irradiation

Une fois scellées, les pailles sont irradiées à température ambiante au niveau de l'irradiateur Gamma du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) à des doses comprises entre 2 kGy et 20 kGy et à débit de dose allant de (19.90 à 19.21) Gy/min sur une période de 3 mois. Ce débit de dose a été déterminé à l'aide du système dosimétrique de Fricke, basé sur la radio oxydation des ions ferreux en ions ferriques [99].

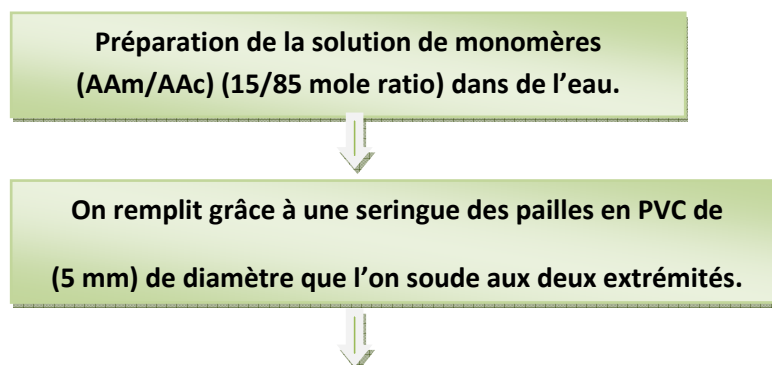
#### ✓ *Source de rayonnement*

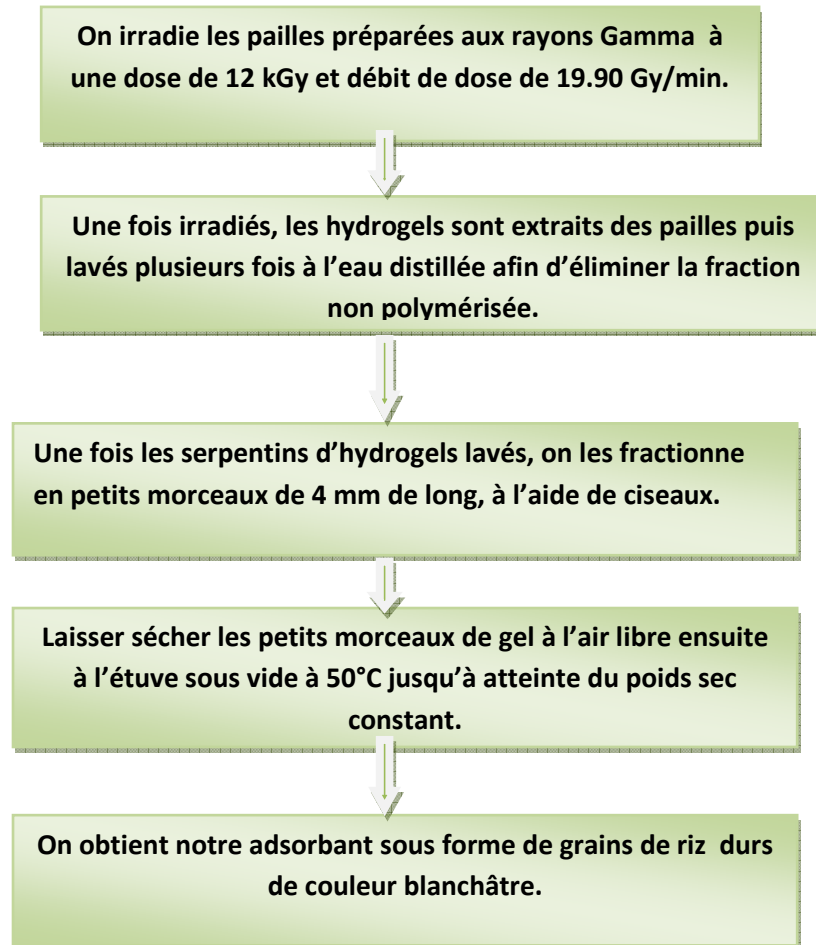
Une source de rayonnement gamma de cobalt 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) est utilisée. L'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A) est composé de trois sources cylindriques de Co de type (COP4) fabriqué par ORIS (France). Elles sont disposées verticalement dans un porte-source en acier inoxydable.

Les sources de dimension 384 mm de hauteur et de 26.6 mm de diamètre ainsi disposées forment une hauteur active de 1152 mm. L'activité de la source était de l'ordre de 14300 Ci en mai 2010.

### 3.2. Synthèse de l'adsorbant

Après avoir optimisé la concentration des monomères (AAM/AAc exprimée en mole ratio), et la dose d'irradiation, on synthétise le polymère en suivant les étapes expérimentales suivantes (figure 3.1):





*Figure 3.1: Les différentes étapes de préparation du matériau adsorbant poly (acrylamide-co-acide acrylique).*

### 3.3. Caractérisation physico-chimique et microstructurale du poly (acrylamide-co-acide acrylique)

Après irradiation, on obtient de longs polymères cylindriques de compositions, de couleurs et de consistances différentes suivant leur degré de réticulation. C'est ce qui nous amène à étudier le taux de gel (% Gélation) en fonction de la dose d'irradiation et de la composition du polymère.

#### 3.3.1. Le taux de gel

Le taux de gel d'un polymère est un paramètre important car il nous permet d'avoir une idée sur le degré de réticulation de notre polymère.

Après récupération des différents polymères, ces derniers sont rincés avec de l'eau distillée puis mis dans des boîtes de pétri, selon la dose d'irradiation reçue et de leur composition.

**Exemple :** 2/8 (8 kGy) « Rapport molaire (AAm/AAc) : (2/8) irradié à la dose de 8 kGy ».

Ensuite, on les laisse sécher pendant une semaine à l'air libre puis, dans l'étuve sous vide à 50°C jusqu'à atteinte du poids constant ( $P_0$ ) (une quinzaine de jours). Les polymères devenus secs sont ensuite mis dans des erlenmeyers de 100 ml et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à ce qu'ils soient entièrement recouverts (environ 50 ml). On les couvre avec du papier aluminium afin de réduire l'évaporation, puis on les met dans un autoclave à la température de 120 °C sous pression à 1 bar pendant 2 h.

Une fois l'autoclavage terminé, les hydrogels sont récupérés par filtration puis remis à sécher une deuxième fois à l'air libre d'abord, puis à l'étuve sous vide jusqu'à atteinte du poids sec ( $P_s$ ). Le taux de gel est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$G\% = [P_s / P_0 ] \times 100 \quad (3.1)$$

Où  $P_s$  est la masse de l'hydrogel sec après extraction (g) et  $P_0$  est la masse de l'hydrogel avant extraction (g).

### 3.3.2. Taux de gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre. Il est exprimé par le rapport du poids de l'adsorbant hydraté sur le poids de l'adsorbant sec. En résumé il traduit la capacité que possède un hydrogel à absorber l'eau.

Dans notre travail, en premier lieu, on prépare dans des béchers différentes solutions d'eau distillée, dont le pH a été fixé à différentes valeurs (3; 5; 7; et 8) qui sont ajustées par addition de quelques gouttes d'une solution de HCl (1N) pour les pH acides et quelques gouttes d'une solution de NaOH (0.1N) pour les pH basiques. On ajoute ensuite une masse connue ( $P_0$ ) du poly(acrylamide-co-acide acrylique) dans chaque bécher des différents solutions et on laisse gonfler à température ambiante.

Afin de mesurer les paramètres de diffusion et de gonflement, l'hydrogel gonflé est ôté de l'eau à intervalles de temps réguliers, pour être séché superficiellement avec un papier filtre, pesé, puis remis dans le même bain. Ces mesures sont poursuivies jusqu'à atteinte du poids constant [6].

Le taux de gonflement est calculé gravimétriquement en fonction du temps suivant la relation suivante [6] :

$$Gonf(\%) = \frac{(P_t - P_0)}{P_0} .100 \quad (3.2)$$

Où:  $P_t$  est la masse de l'hydrogel gonflé au temps (t) en (g), et  $P_0$  est la masse initiale de l'hydrogel (g).

### 3.3.3. La nature de la diffusion

La nature de la diffusion est un paramètre très important pour caractériser notre polymère car il traduit la capacité qu'ont les chaînes du réseau de ce polymère à se relaxer lorsqu'il est mis en contact avec un solvant. Il est exprimé par la relation (3.3) :

La quantité du solvant absorbé par unité de surface du polymère à un temps t, F est représenté par :

$$F = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} = kt^n \quad (3.3)$$

Où  $M_t$  et  $M_0$  sont le poids du polymère gonflé et sec à un temps t respectivement, t est le temps, k est une constante liée à la structure du réseau, et n est un paramètre relié au mécanisme de diffusion qui en détermine le type [45].

En traçant la courbe de Ln (F) en fonction de Ln (t), n est déterminé par la tangente et k par l'ordonnée à l'origine de la droite respectivement.

Si n est égal à 0.5 le gonflement est réalisé par diffusion Fickienne dans l'eau, si  $0.5 < n < 1$  la diffusion est non Fickienne ou (diffusion anormale), si n est égal à 1, la diffusion est une (diffusion cas II). Enfin,  $n > 1$  pour la super diffusion cas II [28].

### 3.3.4. Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette méthode d'analyse nous permet d'identifier les groupements chimiques de l'adsorbant, ainsi que les groupements mis en jeu avec les métaux lors de l'adsorption.

Une poudre de poly (acrylamide-co-acide acrylique) a été obtenue en utilisant une lime (cette manière est préférable au broyage à l'aide d'un mortier en agathe car on obtient une poudre de particules plus fines).

Des pastilles d'un mélange homogène contenant 1 mg de la poudre (polymère) et 100 mg de bromure de potassium KBr (Merck) sont préparées par compression à l'aide d'une presse (7 tonnes) pendant 5 min.

Les différentes pastilles ainsi préparées « polymère seul, polymère+Pb, polymère+Cu, polymère+Fe, et le blanc (KBr seul) » sont mises dans un dessiccateur en attendant d'être analysées.

L'analyse a été faite à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET 380 avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 64 balayages dans la gamme des nombres d'ondes comprise entre 4000 et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres sont traités par le logiciel OMNIC version 7.3 [83].

### **3.3.5. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Avant que nos échantillons ne soient observés au MEB, une étape préliminaire s'impose :

#### ***La métallisation***

La technique consiste à déposer des particules de métaux lourds ( $Z$  élevé) sur ou autour de l'échantillon. Le contraste de celui-ci est renforcé par un phénomène d'ombre portée, résultant du dépôt de film métallique. Dans notre cas, un fin film d'Argent de 2 à 4 nm est déposé sur l'échantillon par évaporation sous vide, sous un angle d'incidence de  $5^\circ$  à  $45^\circ$  pour effectuer l'ombrage.

Une fois préparés, les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Philips ASEM XL 30FEG au Département de Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

On réalise des photos des différents échantillons à différents grossissement. L'analyse par MEB est complétée par une analyse à l'EDX.

### **3.3.6. Analyse par EDXRF**

Nos échantillons tels qu'ils sont (sous forme de grains), ont été analysés par un équipement de fluorescence de rayons X de marque Philips Magix-Pro, au Département de

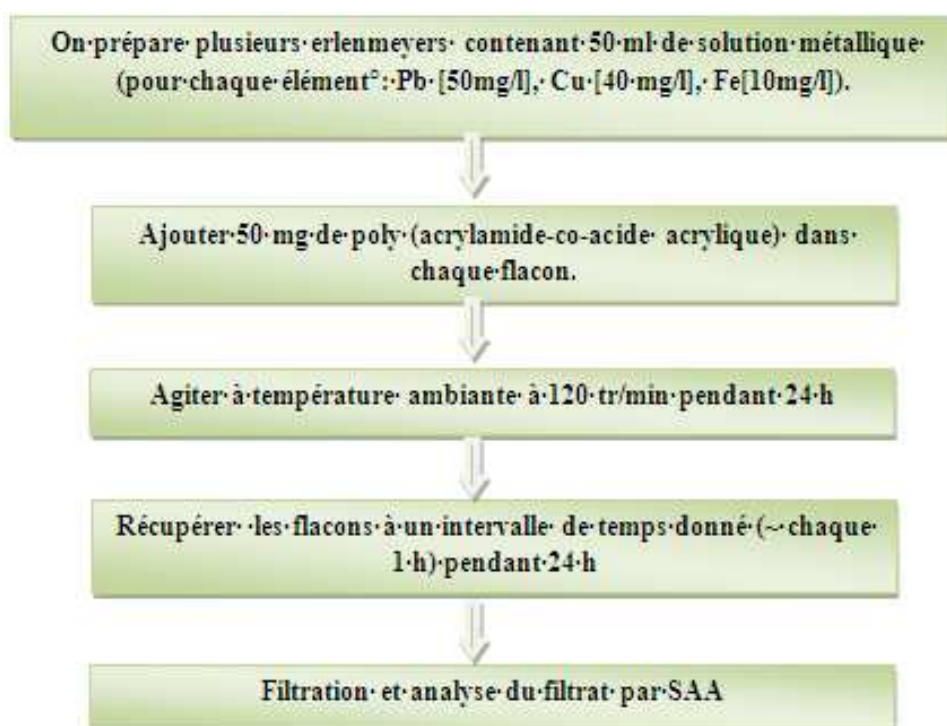
Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Une analyse qualitative de la composition chimique des échantillons « poly(AAm-co-AAc) seul, poly(AAm-co-AAc)-Pb, poly(AAm-co-AAc)-Cu, poly(AAm-co-AAc)-Fe » a été entreprise afin de confirmer le phénomène d'adsorption.

### 3.4. Détermination de la cinétique d'adsorption

Un lot d'expériences a été réalisé pour estimer le temps requis pour obtenir des conditions d'équilibre pour l'adsorption des métaux lourds sur le poly( acrylamide-co-acide acrylique). Des solutions avec des concentrations initiales de 50, 40 et 10 mg/l ont été préparées à partir des solutions mères (1g/l) de Pb, Cu et Fe respectivement.

Des échantillons de 50 ml de ces solutions ont été versés dans des erlenmeyers, puis 50 mg de grains de poly (acrylamide -co-acide acrylique) ont été ajoutés à chaque erlenmeyer, puis agités par un agitateur maintenu à température ambiante et la vitesse de rotation de 120 tr/min. Chaque flacon a été retiré de l'agitateur à un temps donné (~ chaque heure). Les solutions ont alors été filtrées et le polymère récupéré ; le filtrat a été analysé à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

Une méthodologie étape par étape de cette étude est montrée dans la figure (3.2):



**Figure 3.2 :** Les différentes étapes expérimentales pour l'étude cinétique de chaque élément.

### 3.5. Optimisation des paramètres d'adsorption

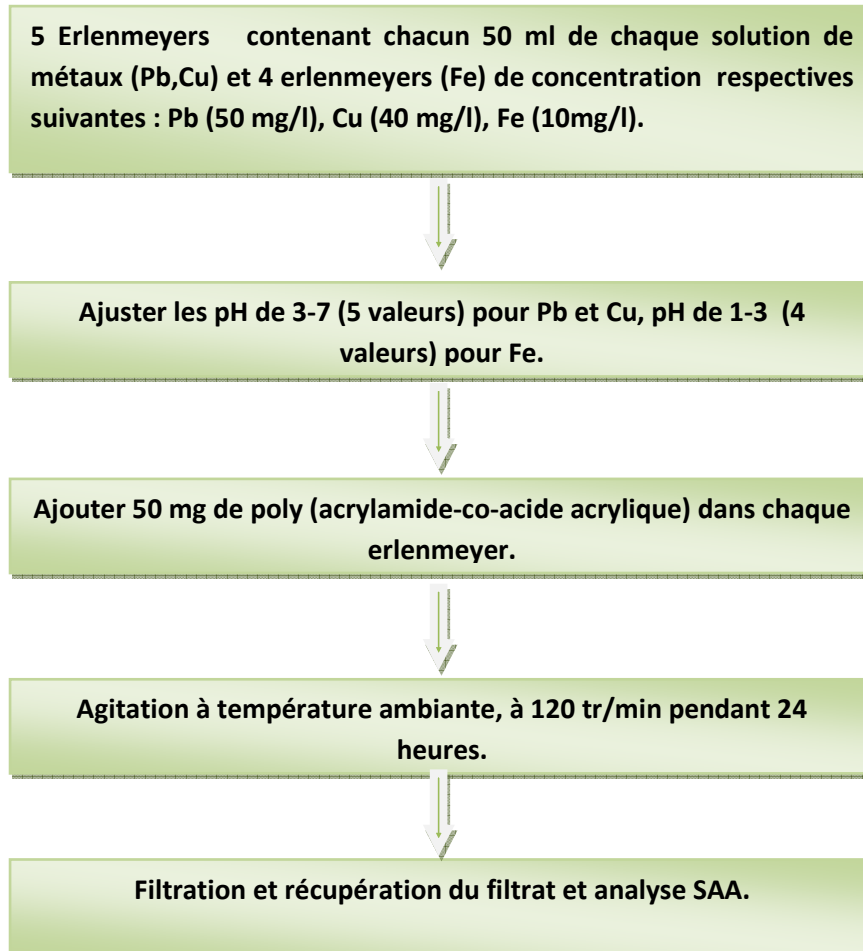
Afin d'optimiser les performances d'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique) pour l'élimination du plomb, du cuivre et du fer des solutions métalliques synthétiques, ces différentes étapes ont été suivies.

#### 3.5.1. Détermination du pH optimum pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (acrylamide-co-acide acrylique)

Le pH est un paramètre qui influence fortement l'efficacité d'adsorption d'un matériau ; c'est d'ailleurs ce paramètre qui rend plus difficile la comparaison des performances d'adsorption des adsorbants, puisque les valeurs de pH employées varient beaucoup. De plus, pour éviter toute surestimation des capacités d'adsorption des matériaux, il faut prévenir la précipitation des ions métalliques en solution, en fixant le pH à des valeurs inférieures au seuil de précipitation du composé étudié.

Toutefois, les recherches ont montré que les adsorbants atteignent une capacité maximale d'adsorption vis-à-vis des polluants autour d'un pH acide (3.5 à 6) [67]. Les pH optima pour l'adsorption du plomb, du cuivre et du fer par le poly(AAM-co-AAc) ont été déterminés expérimentalement. Les solutions de Pb, de Cu et de Fe aux concentrations initiales de 50, 40 et 10 mg/l respectivement, ont été préparées à partir des solutions mères (1g/l) d'acétate de plomb ( $Pb^{2+}$ ), de sulfate de cuivre ( $Cu^{2+}$ ) et de chlorure de fer ( $Fe^{3+}$ ) ; ces mêmes solutions mères ont servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations, l'eau utilisée dans cette étude pour la préparation des solutions de Pb, de Cu et de Fe étant bi-distillée. Pour chaque pH, des volumes de 50 ml de chacune de ces solutions ont été préparés (5 erlenmeyers pour chaque solution de métal de Pb et de Cu, 4 erlenmeyers pour la solution de Fe). Le pH initial des échantillons a été ajusté à des valeurs différentes, dans une gamme de 3 à 7 (5 valeurs) pour le cuivre et le plomb et une gamme de 1 à 3 (4 valeurs pour le fer et ce en utilisant une solution de HCl à 37% (1N) et NaOH (1 N)). Le pH des solutions est contrôlé à l'aide d'un pH mètre de marque TACUSSEL, étalonné avec des solutions tampons. Par la suite, 50 mg de poly (AAM-co-AAc) ont été ajoutés dans chaque erlenmeyer. La condition d'équilibre pour l'adsorption de métaux lourds a été obtenue après 24 h d'agitation avec un agitateur maintenu à température ambiante et à 120 tr/ min. Les hydrogels ont été retirés des différentes solutions après que l'équilibre ait été atteint (24 h) et les concentrations de métaux lourds ont été analysées en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique de type SAA SOLAAR, flamme Fs95. Une méthodologie étape par

étape de cette étude est montrée dans la figure (3.3). Le pH optimum de chaque élément a été déterminé par l'adsorption maximale de ces derniers par le poly(AAm-co-AAc). La capacité d'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique) a été estimée grâce à l'équation (2.7).



**Figure 3.3 :** Les différentes étapes pour déterminer le pH optimum d'adsorption pour chaque élément.

**Remarque :** Nous avons choisi des pH allant respectivement de 3 à 7 pour le Pb et le Cu, et de 1 à 3 pour le Fe car au-delà de cette gamme, il y a précipitation de ces métaux. (Voir annexe « Les diagrammes de spéciation des éléments »)

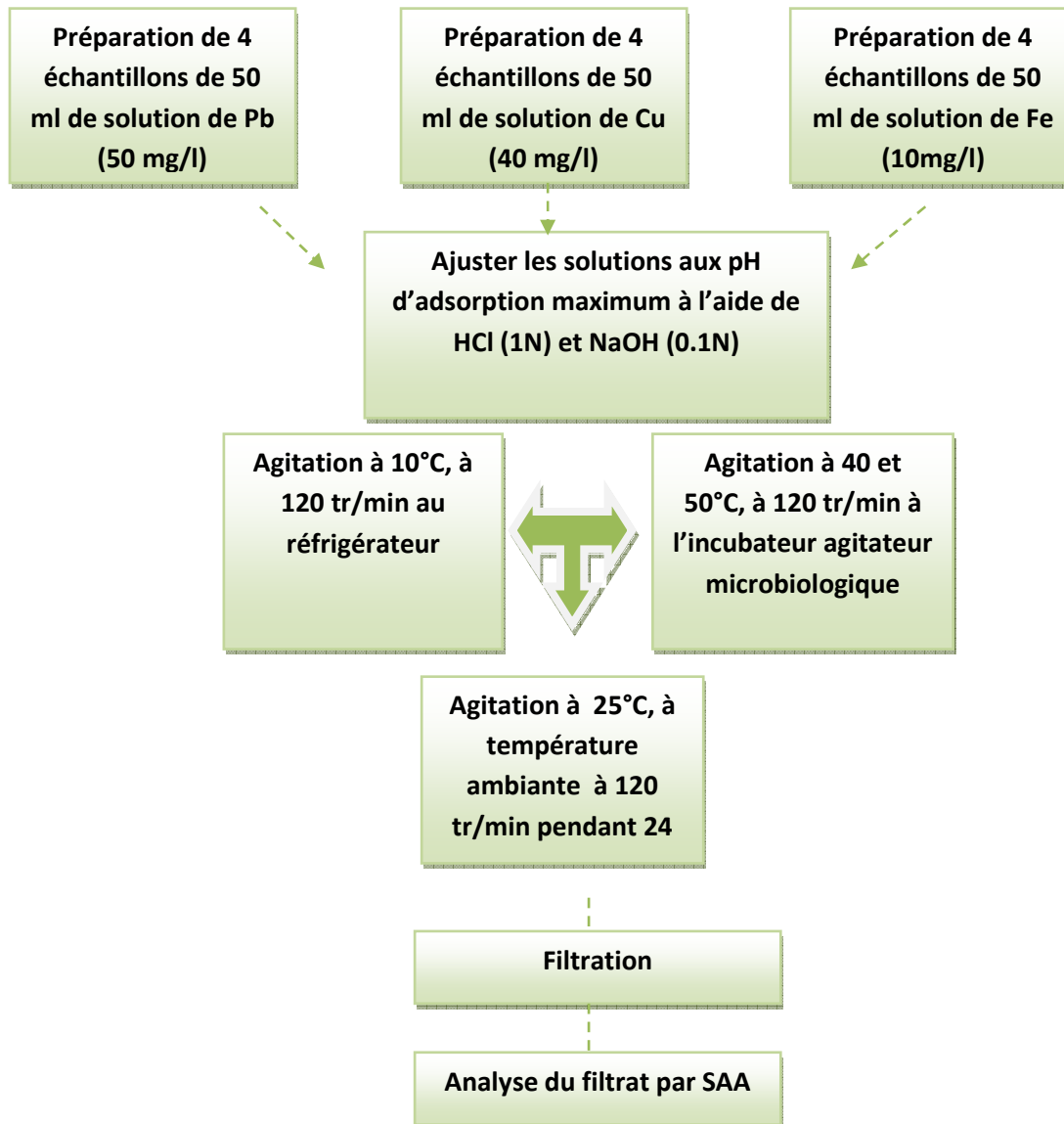
### 3.5.2. Influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-acide acrylique)

Pour étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-acide acrylique), nous avons réalisé des tests d'adsorptions à différentes températures : 10, 25, 40 et 50°C. Ces températures ont été maintenues constantes avec une incertitude de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Pour la température de 10°C, les échantillons ont



été mis dans un réfrigérateur muni à l'intérieur d'un agitateur. Pour la température de 25°C, les erlenmeyers ont été laissés à température ambiante, tandis que pour les températures supérieures (40 et 50°C), les erlenmeyers ont été placés dans un incubateur-agitateur microbiologique (Edmund Buhker) réglé à 120 tr/min afin de conserver les mêmes conditions opératoires.

La méthodologie étape par étape de cette étude est illustrée par la figure (3.4):



**Figure 3.4 :** Les différentes étapes suivies pour étudier l'influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).

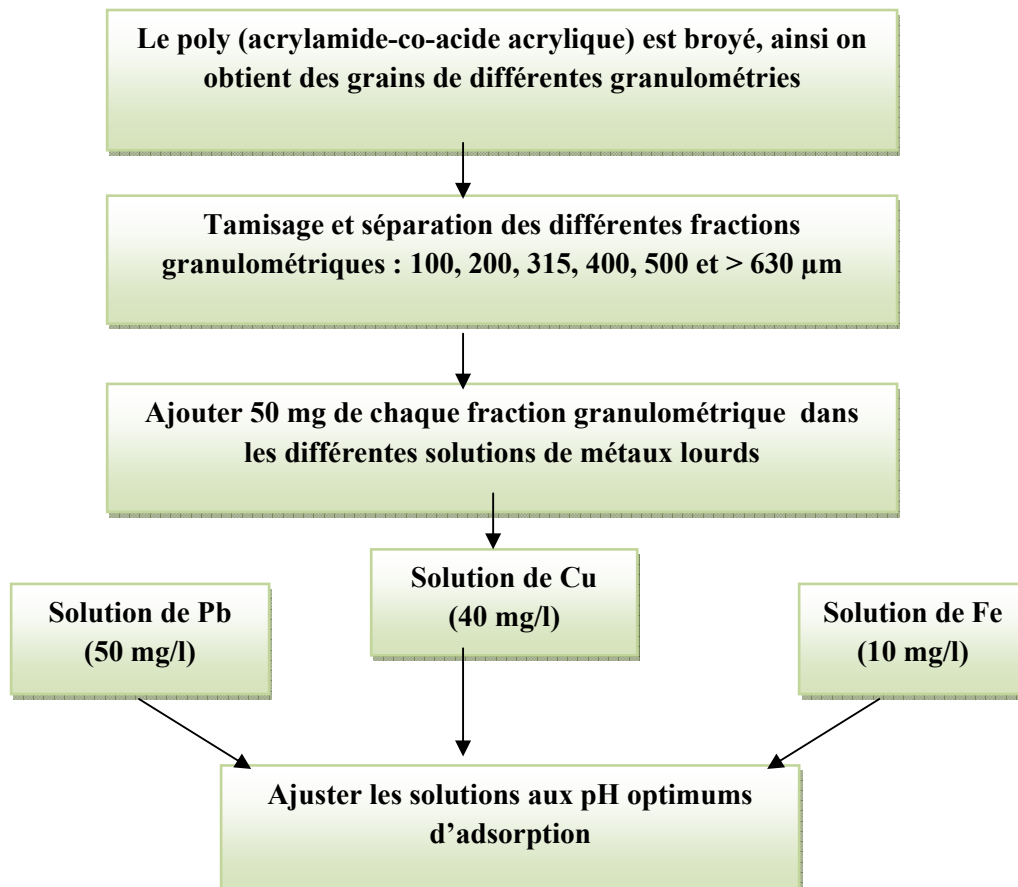
### 3.5.3. Influence de la granulométrie sur l'adsorption

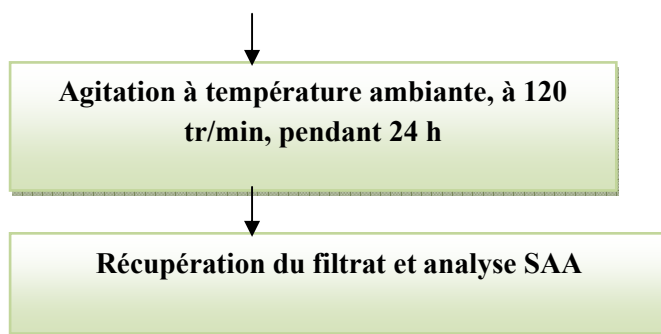
La taille des particules de l'adsorbant joue un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. Afin d'étudier l'influence de la granulométrie des grains de poly (acrylamide-co-acide acrylique) sur l'adsorption du Pb, du Cu et du Fe, nous avons réalisé des tests d'adsorption sur différentes fractions granulométriques.

A cet effet, le polymère est broyé à l'aide d'un moulin électrique, puis après un tamisage dans une tamiseuse (Controlab D 403), une série de fractions granulométriques ont été obtenues :

- ✓ [100-200 $\mu\text{m}$ ]
- ✓ [200-315 $\mu\text{m}$ ]
- ✓ [315-400 $\mu\text{m}$ ]
- ✓ [400-500 $\mu\text{m}$ ]
- ✓ [500-630 $\mu\text{m}$ ]
- ✓ >630 $\mu\text{m}$

Une fois les différentes granulométries récupérées, 50 mg d'échantillons des différents métaux ont été mis en solution dans des conditions optimisées pour une durée de 24 h, suivant les étapes décrites dans la figure (3.5).





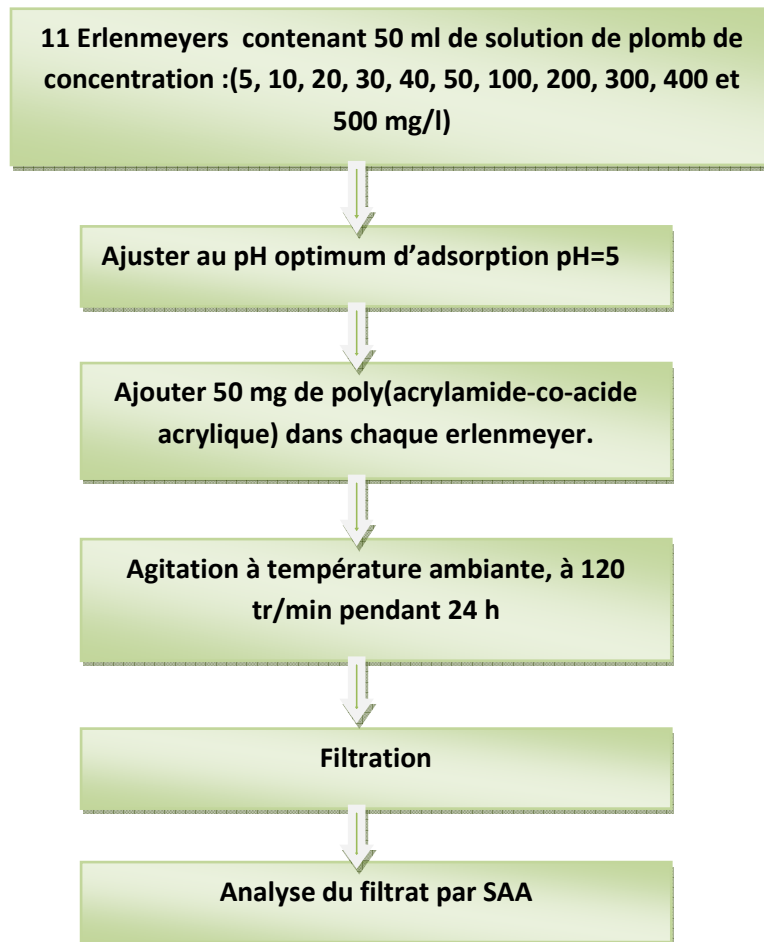
**Figure 3.5:** Les différentes étapes suivies pour étudier l'influence de la granulométrie sur l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (acrylamide-co-acide acrylique).

### 3.5.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds sur l'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique)

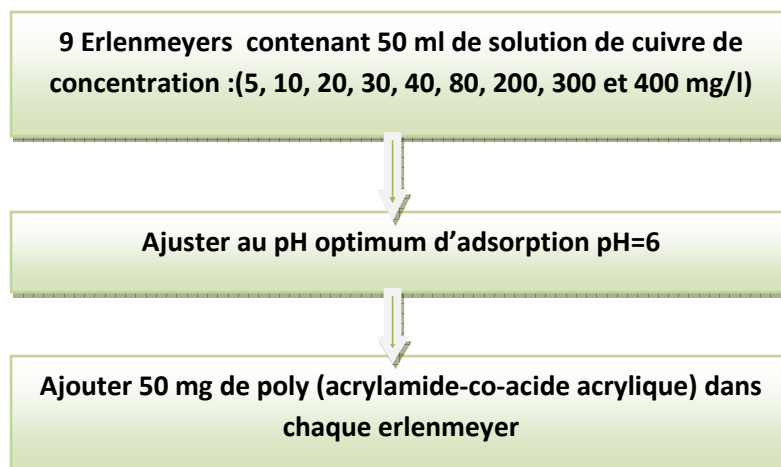
La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration d'un élément en solution à celle du même élément dans la phase solide. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés comme modèle pour étudier l'adsorption des cations et des anions. Ces modèles sont empiriques mais sont fréquemment utilisés pour leur simplicité et leur bonne adéquation avec les données expérimentales [82].

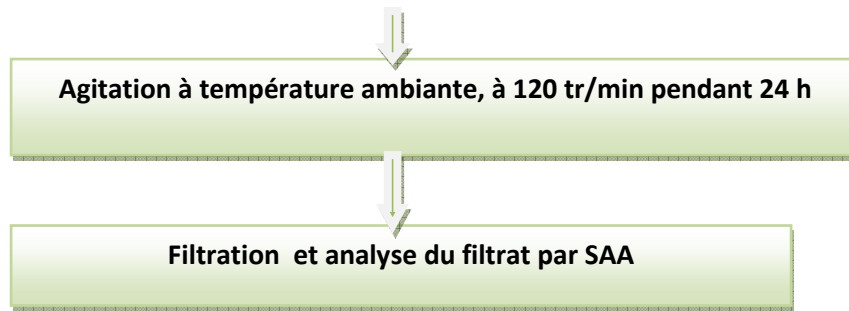
L'étude des isothermes a été menée pour estimer la capacité d'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique) en ce qui concerne l'élimination des métaux lourds des eaux usées synthétiques. Des solutions de plomb, de cuivre et de fer avec des concentrations différentes ont été préparées à partir de solutions mères.

Des échantillons de 50 ml de ces solutions ont été versés en plusieurs érlenmeyers et le pH initial a été ajusté au pH d'adsorption optimale pour chaque métal. Par la suite, 50 mg de graines de poly (acrylamide-co-acide acrylique) ont été ajoutés à chaque flacon. Le contenu des fioles a été agité à l'aide d'un agitateur à température ambiante et à la vitesse de rotation de 120 tr/min. Après 24 heures, le contenu de chaque flacon a été filtré pour éliminer les grains de polymère. Les filtrats ainsi récupérés ont été analysés par SAA. Une méthodologie étape par étape de cette étude est illustrée pour chaque élément :

*c. Le plomb*

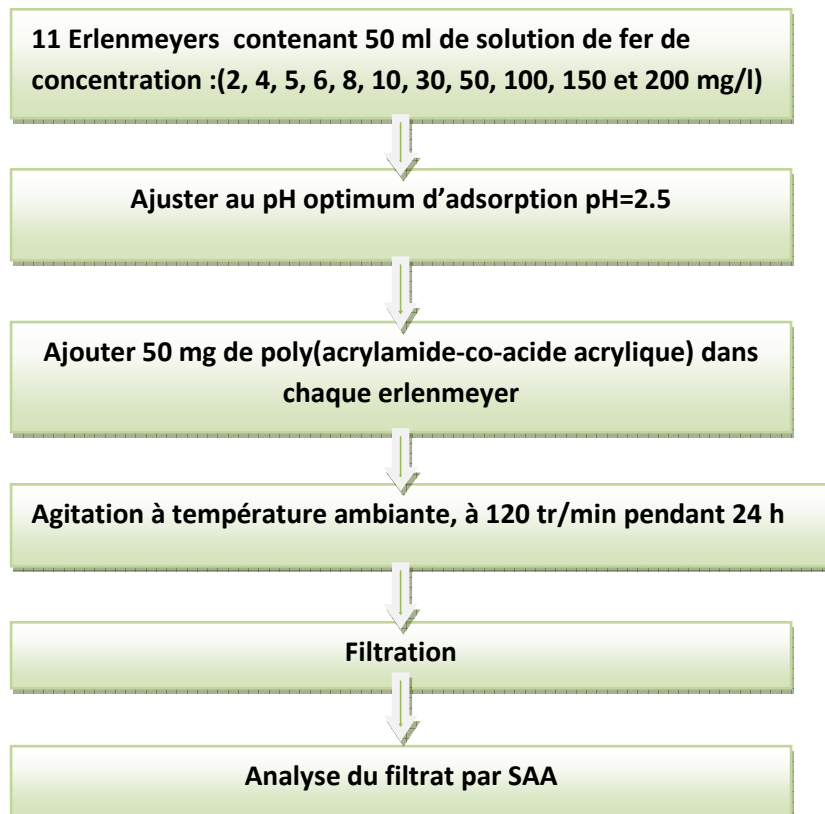
*Figure 3.6: Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Pb.*

*d. Le cuivre*



*Figure 3.7 : Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Cu.*

*e. Le Fer*



*Figure 3.8 : Les étapes expérimentales de l'étude des isothermes d'adsorption pour le Fe.*

Les résultats obtenus sont modélisés par les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich.

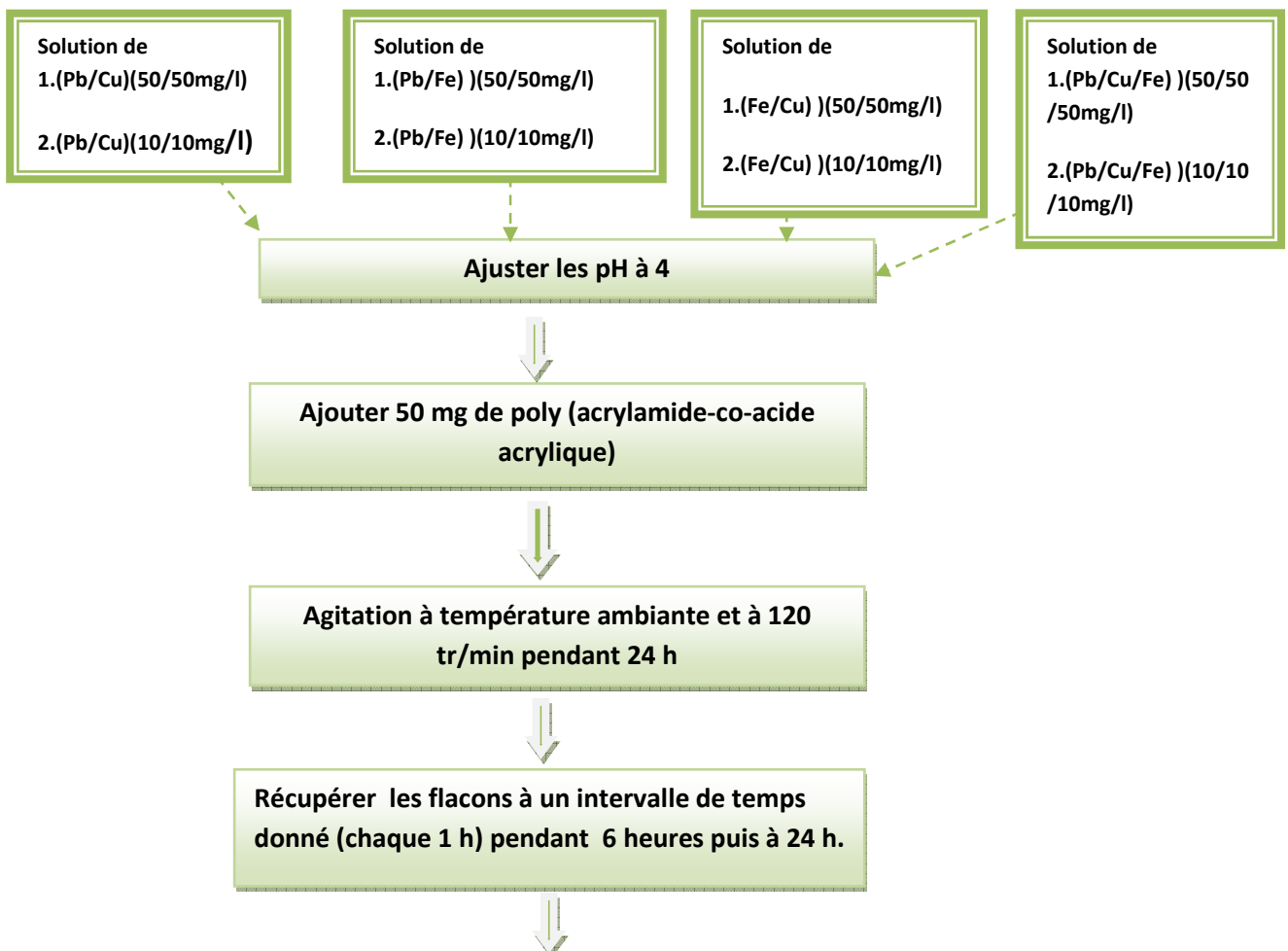
### 3.6. Adsorption des métaux lourds en système multi-composé (effet de compétition)

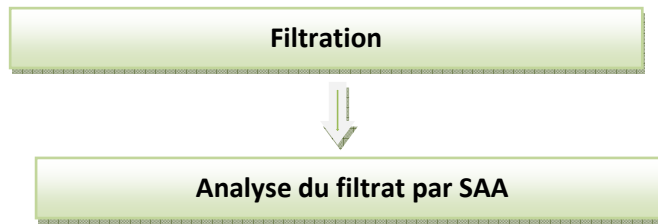
La sélectivité d'adsorption est un facteur important pour apprécier les capacités d'un adsorbant [4]. Le plomb, le cuivre et le fer peuvent coexister dans les eaux usées. Des expériences ont été menées pour déterminer l'effet de la présence de plusieurs métaux lourds sur la capacité d'adsorption du poly(acrylamide-co-acide acrylique).

Pour les expériences de l'effet du plomb sur l'adsorption du cuivre, du plomb sur le fer, du cuivre sur le fer (vis-versa) ainsi que sur les 3 métaux ensemble, des solutions avec des concentrations similaires de (50 mg/l) et (10 mg/l) ont été préparées à partir de solutions mères.

Le pH de ces solutions a été ajusté à la valeur de 4 (d'après la bibliographie [2] et [5]). Des solutions de 50 ml ont été versées dans plusieurs erlenmeyers et 50 mg du poly(acrylamide-co-acide acrylique) ont été ajoutés à chaque flacon. L'adsorption à l'équilibre des métaux lourds a été obtenue après 24 heures d'agitation à température ambiante et à 120 tr/min. Pour étudier la cinétique, les échantillons sont retirés chaque heure durant les 6 premières heures, puis finalement après 24 heures, temps au bout duquel l'équilibre est atteint.

Les concentrations de métaux lourds ont été analysées en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique. La méthodologie étape par étape de cette étude est illustrée à la figure (3.9).

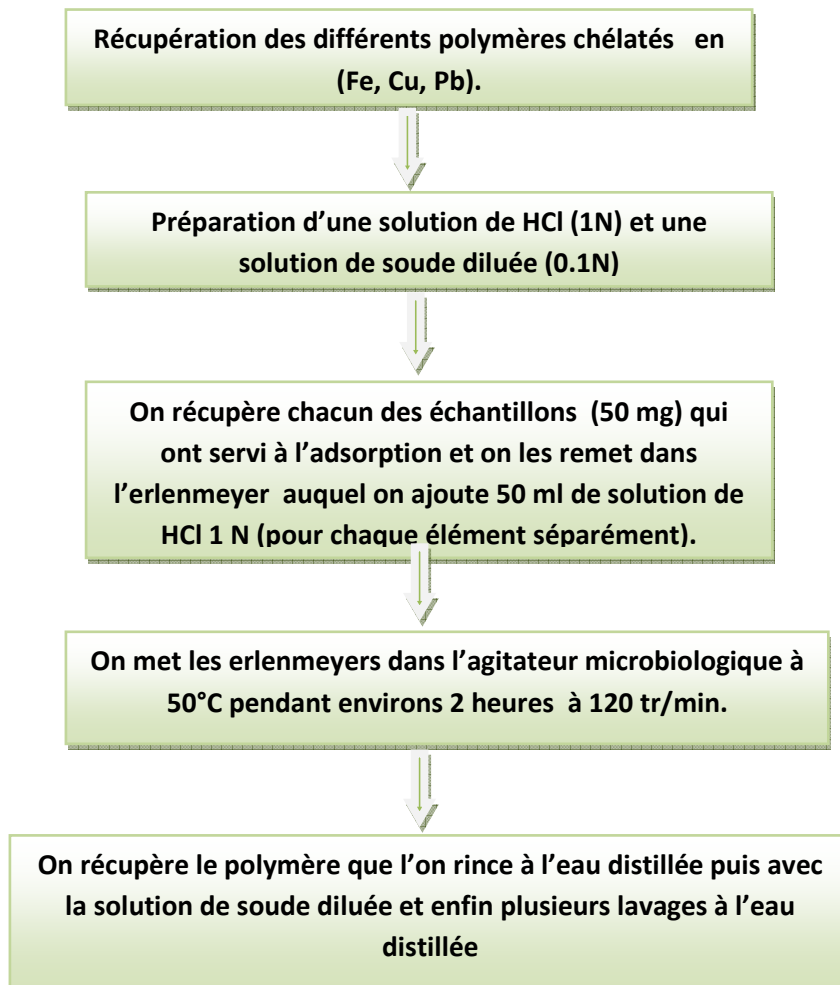


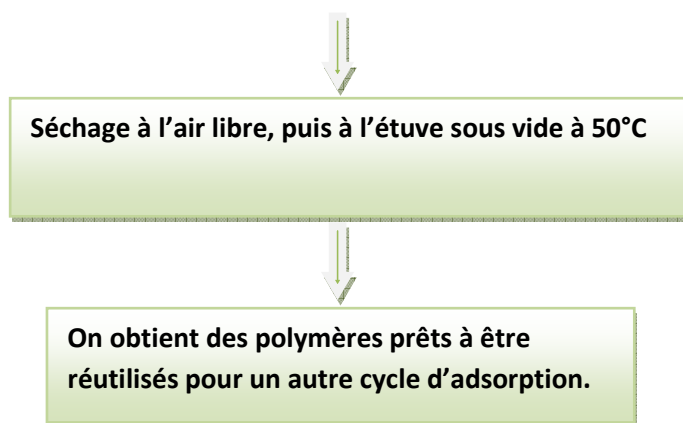


**Figure 3.9:** Effet d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (acrylamide-co-acide acrylique) en système multi composé.

### 3.7. Réutilisation du poly (acrylamide-co-acide acrylique)

Afin de rentabiliser économiquement le matériau utilisé, notre polymère doit être chimiquement réutilisable. La possibilité de réutiliser les différents polymères chélatés a été étudiée. L'hydrogel pourrait facilement être régénéré avec une solution acide de HCl (2N) à une température de 50°C, pendant 2 heures, sous agitation. Les hydrogels sont ensuite lavés puis mis dans une solution de soude très diluée, afin que cette dernière soit neutralisée, puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés afin d'être réutilisés encore une fois [12]. Les étapes expérimentales sont représentées dans la figure (3.10) :





*Figure 3.10: Méthodologie de recyclage du poly(acrylamide-co-acide acrylique).*

**Remarque :** Ces étapes sont suivies à chaque réutilisation du polymère (chaque cycle).



## **4.RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### 4.1. Optimisation des paramètres de synthèse du copolymère (concentration et dose d'irradiation)

Les résultats du taux de gel calculé à partir de l'équation (3.1) pour différentes concentrations et différentes doses d'irradiation sont représentés dans le tableau (4.1) :

**Tableau 4.1** : Tableau représentant la variation du taux de gel en fonction de la composition du polymère et de la dose d'irradiation.

Rapport molaire (AAm/AAc)	Dose d'irradiation (kGy)								
	2	3	4	8	10	12	14	16	20
0/100	33%	58%	58%	65%	74%	69%	73%	73%	72%
100/0	68%	81%	87%	86%	93%	88%	91%	91%	92%
85/15	38%	63%	88%	92%	94%	97%	93%	91%	95%
80/20	43%	81%	84%	96%	91%	98%	92%	99%	99%
70/30	77%	71%	67%	94%	97%	98%	91%	99%	99%
50/50	73%	90%	84%	76%	88%	83%	88%	99%	99%
20/80	78%	77%	45%	92%	81%	86%	85%	82%	77%
30/70	32%	84%	85%	92%	79%	89%	82%	89%	82%
15/85	79%	86%	89%	88%	88%	98%	78%	85%	78%

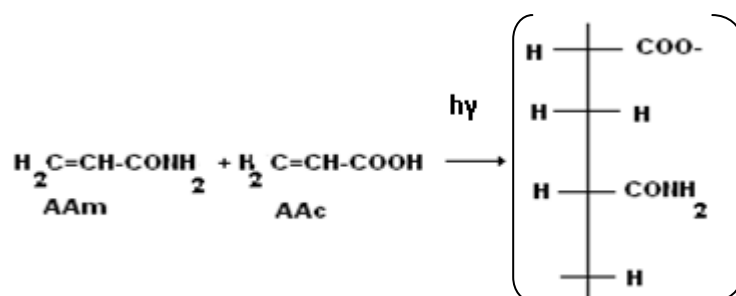
D'après ce tableau (tableau 4.1), on voit bien que le taux de gel des différents polymères varie avec la variation de la dose d'irradiation et de la composition du polymère. On remarque aussi que pour une même concentration de polymère, le taux de gel augmente avec l'augmentation de la dose d'irradiation, où dans certains cas il arrive à une certaine dose puis il diminue et là c'est le phénomène de dégradation qui prédomine. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Guven et al. (2003) [6], où le taux de gel varie en fonction de la composition du polymère et de la dose d'irradiation avec un maximum 99% à la dose d'irradiation de 8kGy. Pour notre étude, nous avons opté pour une concentration de (AAm/AAC): (15/85) et une dose de 12 kGy. Ces conditions nous ont permis d'obtenir un taux de gel de 98 %.

**Remarque :** On a choisi la concentration de (15/85) car dans notre travail nous préférons que la concentration de l'acide acrylique (à cause de la présence du groupement carboxylique) soit supérieure à celle de l'acrylamide. Certains polymères obtenus sont solubles dans l'eau à des doses inférieures à 10 kGy, nous avons choisi d'utiliser une dose supérieure de 12 kGy

afin de s'assurer d'une bonne réticulation du polymère d'une part, et de mieux contrôler le taux de gonflement caractérisant le polymère d'autre part.

#### 4.2. Synthèse de l'adsorbant

Une fois la concentration des monomères d'acrylamide et d'acide acrylique (mole ratio) et la dose d'irradiation fixées, notre copolymère est synthétisé suivant le protocole décrit dans la (figure 3.1).



*Figure 4.1: Structure générale du poly (acrylamide-co-acide acrylique) [50].*

Le copolymère sec obtenu est de couleur blanchâtre et de consistance homogène assez dure. Il est découpé en petits morceaux de la taille de grains de riz. (figure 4.2)



*Figure 4.2 : Le poly (acrylamide-co-acide acrylique) sec.*

### 4.3. Caractérisation physico-chimique et microstructurale du poly (acrylamide-co-acide acrylique)

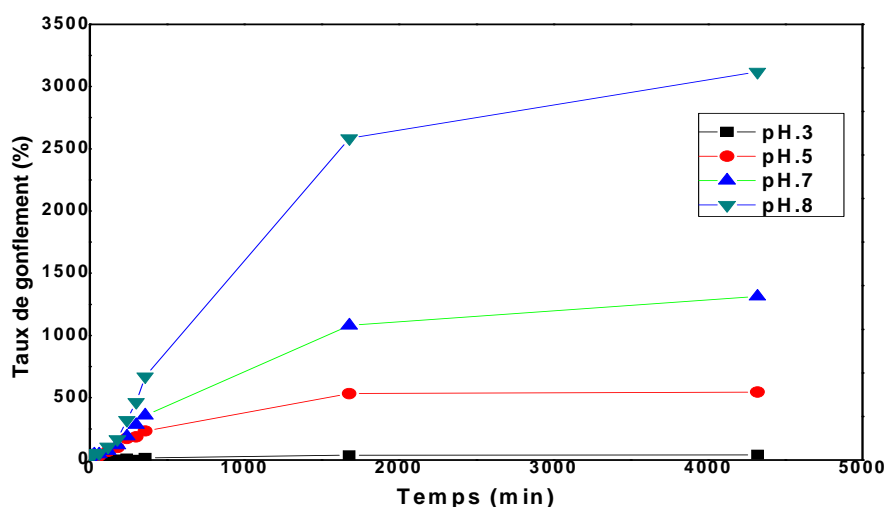
#### 4.3.1. Le taux de gel

Pour notre polymère de composition (15/85) irradié à la dose de 12 kGy, le taux de gel obtenu est de **98%**, ce qui montre qu'il est très bien réticulé.

#### 4.3.2. Taux de gonflement

Une des propriétés importantes d'un hydrogel est sa capacité à absorber et retenir un solvant dans sa structure. Le gonflement à l'équilibre de l'hydrogel est le résultat d'une balance de forces osmotiques, déterminée par l'affinité qu'a le solvant avec l'élasticité du réseau (Flory, 1953) [29].

Le taux de gonflement du poly (acrylamide-co-acide acrylique) est calculé pour les différents pH en fonction du temps, les résultats sont représentés sur la figure (4.3) :



**Figure 4.3:** Effet du pH sur le taux de gonflement du poly (acrylamide-co-acide acrylique) dans l'eau distillée, dose : 12 kGy, rapport molaire initial (AAM /AAc) : (15/85), à température ambiante.

Pour le poly(AAM-co-AAc), le gonflement à l'équilibre, en fonction du pH, atteint une valeur maximale de (3000%) à pH 8 et il diminue au fur et à mesure que le pH diminue. Il atteint les 1300% à pH 7, 500% à pH 5 et enfin 41% à pH 3. D'après la courbe, on observe qu'il y a augmentation progressive du gonflement durant les premières heures jusqu'à

atteindre l'équilibre après 24 h. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Solpan et al.(2003) [6] pour le taux de gonflement du poly (acrylamide-co-acide acrylique) irradié à 8 kGy où le taux de gonflement varie de (146-3088 %). Des taux similaires variant entre 580 et 3500 % en fonction du pH ont été obtenus par ce même auteur (Solpan et al. 2006) [29] avec le poly (N-vinylpyrrolidone-co- acide méthacrylique).

Lorsque le pH de la solution est supérieur à 5, les groupements carboxyliques du copolymère sont sous forme basique (sel) : le gonflement maximal est alors atteint à pH 8.

Un taux élevé de gonflement indique que la forme basique de l'hydrogel contient beaucoup d'eau et cela est dû au fait de la déprotonation des groupements carboxyliques, ce qui met le polymère en présence d'une grande concentration en anions carboxyliques. La force de répulsion entre ces anions va provoquer une répulsion entre les chaînes moléculaires et donc ouverture de la structure du polymère pour la diffusion des molécules d'eau [38]. Au contraire, aux pH acides, les groupes carboxyliques du copolymère sont convertis sous forme acide protonnée. Un faible taux de gonflement indique que la forme acide de l'hydrogel contient peu d'eau, car les groupements carboxyliques sont sous forme non dissociée. Il n'y a donc pas de répulsion entre les chaînes moléculaires.

Entre ces valeurs de pH, la forme acide et basique des groupements carboxyliques et amines du copolymère coexistent, ce que l'on appelle le système « hydrogel tampon ».

Le rapport entre la forme acide et basique des groupements carboxyliques peut être déterminé grâce à la relation :

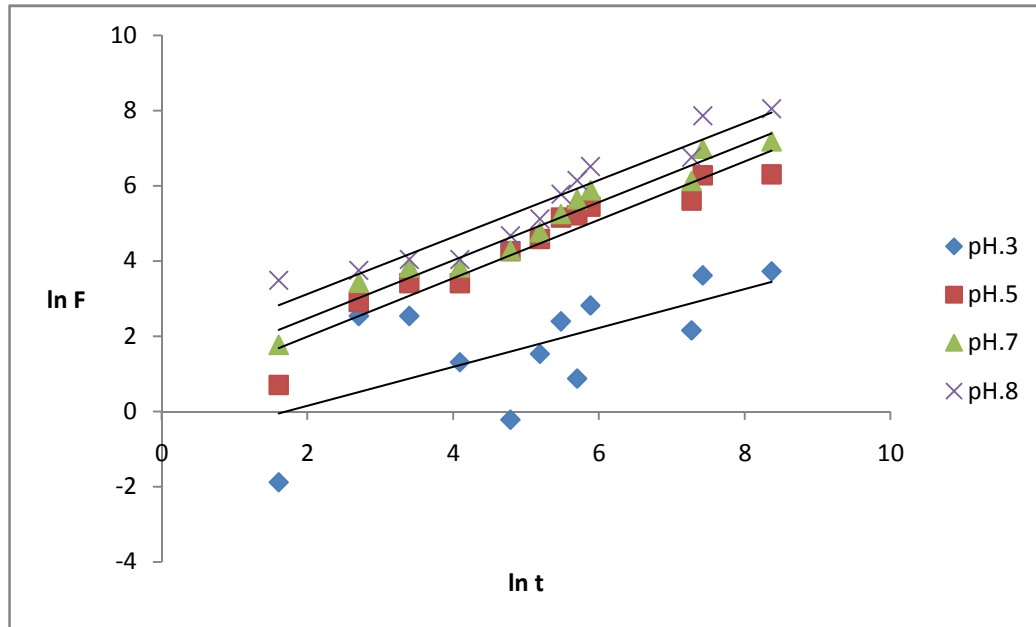
$$pH = pKa + \log \frac{[forme\ basique\ du\ groupement\ carboxylique]}{[forme\ acide\ du\ groupement\ garboxylique]}$$

Le rapport de la forme acide et basique du groupement carboxylique est étroitement lié au pH de la solution, et donc au taux de gonflement, puisque ce dernier est étroitement lié au pH de la solution [50].

#### 4.3.3. La nature de la Diffusion

La nature de la diffusion de l'eau dans le poly (AAM-co-AAc) est caractérisée par la relation (3.3). Cette équation est applicable au début du gonflement.

On trace les courbes de  $\ln(F)$  en fonction de  $\ln(t)$  (figure 4.4). Le  $n$  et le  $k$  sont calculés à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe respectivement, les résultats sont donnés dans le tableau (4.2) :



**Figure 4.4:** courbe ( $\ln F$ ) en fonction de ( $\ln t$ ) du poly(AAm-co-AAc) à différents pH dans l'eau distillée à température ambiante. (AAm/AAc) mole ratio (15/85), dose totale 12kGy.

**Tableau 4.2:** Paramètres de diffusion du poly (acrylamide-co-acide acrylique) dans l'eau distillée à différents pH et température ambiante.

pH	n	$k \times 10^2$
3	0.51	0.41
5	0.77	1.54
7	0.77	2.51
8	0.75	4.94

On remarque que la valeur de  $n$  est comprise entre 0.51 et 0.75. Ce qui démontre que dans notre cas, la diffusion du solvant (eau distillée) dans notre polymère est de type non Fickienne.

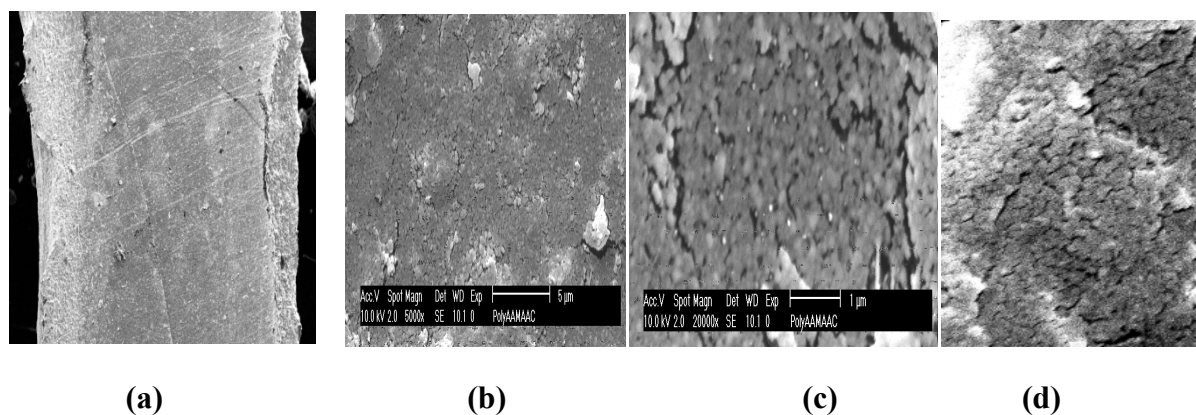
La vitesse de diffusion du solvant est donc plus élevée que celle de la relaxation des chaînes polymériques. On peut dire que pour les taux de gonflement élevés (aux pH élevés supérieurs au  $pK_a$ ), le transport de l'eau dans l'hydrogel est de nature non Fickienne. Ceci

s'explique par la faible relaxation de la matrice du polymère, car les chaînes de polymère ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre la pénétration immédiate du solvant dans le cœur du polymère, le taux de diffusion d'un solvant étant plus rapide que le processus de relaxation ( $R_{diff} \gg R_{relax}$ ).

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Solpan et al. (2003) [6] qui ont étudié la nature de la diffusion de l'eau dans le poly (acrylamide-co-acide acrylique) à différents pH. Ces auteurs ont trouvé que la diffusion de l'eau dans le polymère est de nature non Fickienne avec un  $n$  qui varie de 0.46 à 0.69 pour une gamme de pH (3-8). De même que les résultats trouvés par Solpan et al. (2006) [29] pour un autre polymère, le poly(N-vinylpyrrolidone-co- acide méthacrylique) où le  $n$  varie entre (0.49 et 0.50), ainsi que par S. Francis et al (2004) [26] pour le poly(acide acrylique -co-carrageenan) hydrogels où le  $n$  varie entre (0.79 et 0.84).

#### 4.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'observation du poly (acrylamide-co-acide acrylique) au microscope électronique à balayage a permis d'obtenir ces micrographies à différents grossissements (figures (4.5.a), (4.5.b), (4.5.c) et (4.5.d)):



**Figure 4.5:** Micrographie MEB du poly (AAm-co-AAc) à différents grossissements (**a** :GX 38, **b** :GX1000, **c** :GX5000, **d** : GX20000).

Cette observation montre que le poly(AAm-co-AAc) a une surface lisse et poreuse. Cette propriété de porosité est considérée comme atout pour un adsorbant ; en effet, plus le nombre de pores augmente, plus la surface spécifique totale augmente.

#### 4.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR de l'acrylamide, de l'acide acrylique et du poly (acrylamide-co-acide acrylique) sont représentés par les figures (4.6 et 4.7). L'analyse des bandes d'absorption montre que notre polymère possède des groupements chimiques qui sont identifiés dans le tableau (4.3) :

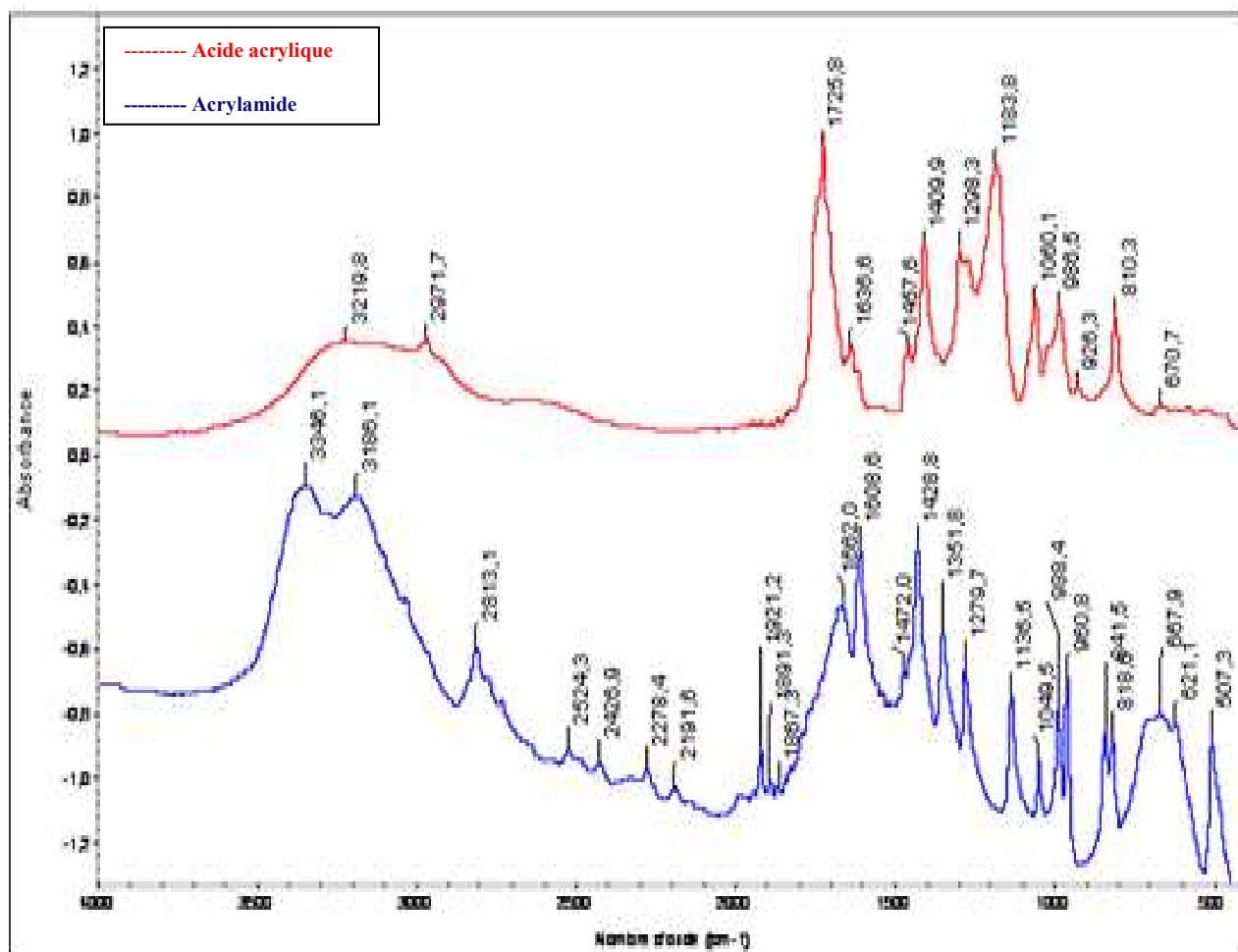
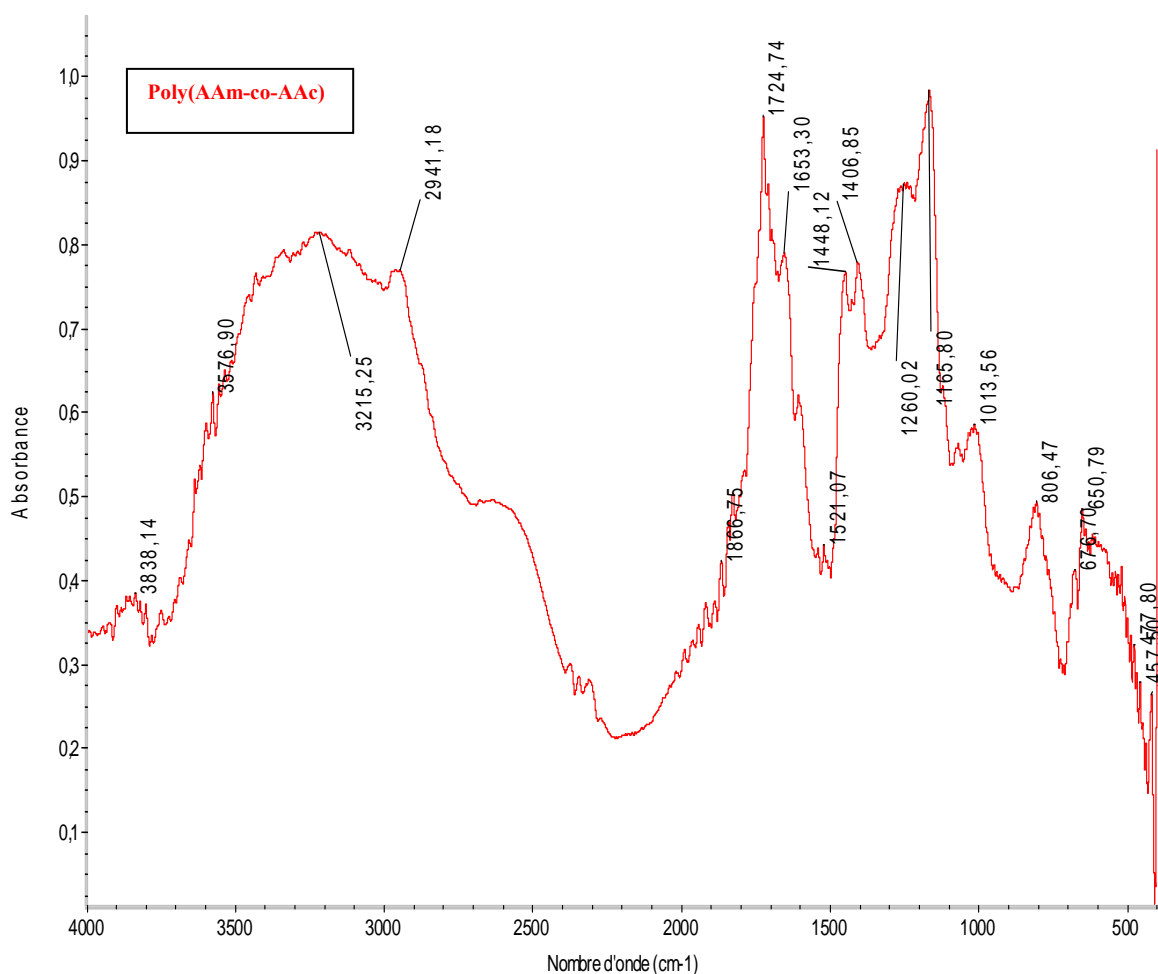


Figure 4.6 : Spectre infra-rouge de l'acrylamide et de l'acide acrylique.





**Figure 4.7 :** Spectre infra-rouge du poly (acrylamide-co-acide acrylique).

Les spectres FTIR de l'hydrogel (Figure 4.6) montrent des pics d'adsorption à 3219.8 et 2971.7  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupements  $-\text{OH}$  et  $-\text{COOH}$  de l'acide acrylique. Le pic à 3346.1  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $-\text{NH}$  stretching de AAm, le pic à 1725.8  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement carboxy ( $\text{C}=\text{O}$ ) du  $-\text{COO}-$  de l'acide acrylique qui possède un pic d'adsorption à 1636.6  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic de liaison  $-\text{N}-\text{H}$  est observé à 1653.30  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics caractéristiques du copolymère représentés dans la figure (4.7) et tableau (4.3) montrent bien que ce dernier possède deux groupements fonctionnels  $\text{NH}_2$  et  $\text{COOH}$ . Le groupe de l'acide polyacrylique apparaît à 1724.74  $\text{cm}^{-1}$  (groupement  $\text{COOH}$ ). Les bandes d'absorption du carbonyle de l'amide restante se chevauchent avec les autres bandes d'adsorption des groupements carboxyliques. Les larges bandes d'absorption de 3576.90  $\text{cm}^{-1}$  à 2941.18  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées au  $-\text{OH}$  du groupe carboxylique.

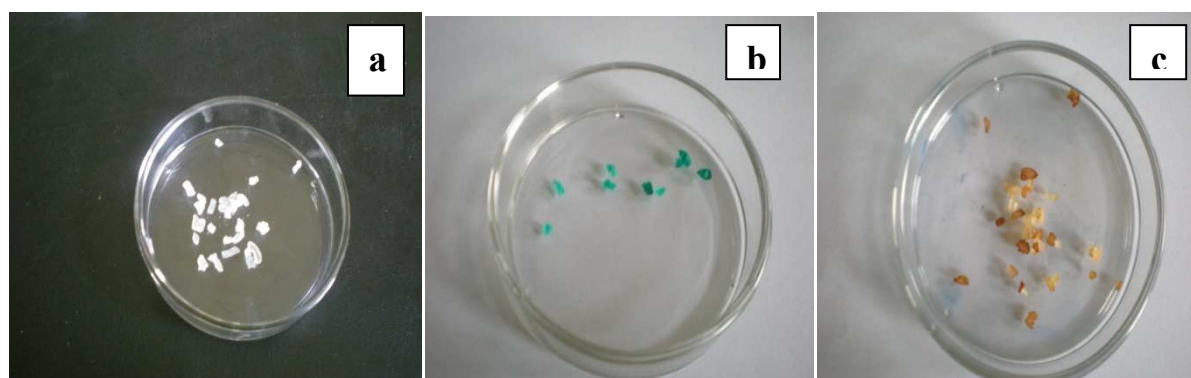
**Tableau 4.3 :** Liaisons et groupements chimiques du poly (AAm-co-AAc) et les liaisons impliquées dans le phénomène d'adsorption.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Domaine de localisation (cm <sup>-1</sup> )	Liaison chimique	Groupement chimique
3576.90	[3700-3500] <sup>VA</sup>	-OH	-Alcool/Phénol
3215.25	[3540-3140] <sup>VA</sup>	-N-H	-Amine I <sup>aire</sup> et II <sup>aire</sup>
2941.18	[3000-2840] <sup>VA</sup>	-C-H-	-Chaîne aliphatique
1866.75	[1900-1700]	-C-H-	-Aromatiquesubstitué
1724.74	[1741-1700] <sup>VA</sup>	C=O	-Groupe carboxylique
1653.30	[1650-1580] <sup>VA</sup>	-N-H	-NH <sub>2</sub> (Amine I <sup>aire</sup> )
1521.07	[1650-1515] <sup>VD</sup>	-N-H	-Amide I <sup>aire</sup> et II <sup>aire</sup>
1448.12	[1400-1460] <sup>VD</sup>	-C=O	-Amide tertiaire
1406.85	[1450-1375] <sup>VD</sup>	-C-H	-Chaîne aliphatique-CH <sub>3</sub>
1260.02	[1340-1250] <sup>VA</sup>	-C-N	-Amine I <sup>aire</sup> (R-NH <sub>2</sub> )
1165.80	[1230-1140] <sup>VA</sup>	-C-OH	-Phénol
1013.56	[1075-1010] <sup>VA</sup>	-C-OH	-R-CH <sub>2</sub> OH

VA : Vibration d'allongement, VD :Vibration de Déformation.

#### 4.3.6. Caractérisation du poly (acrylamide-co-acide acrylique) chélaté

##### 4.3.6.1. Aspect du poly (acrylamide-co-acide acrylique) chélaté

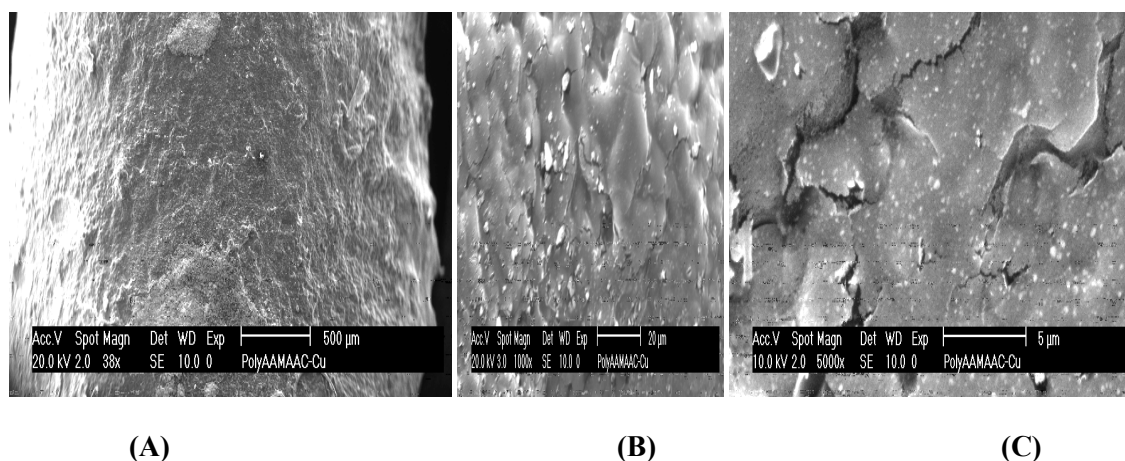


**Figure 4.8 :** (a) Le poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Pb, (b) Le poly(acrylamide-co-acide Acrylique)-Cu, (c) Le poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Fe.

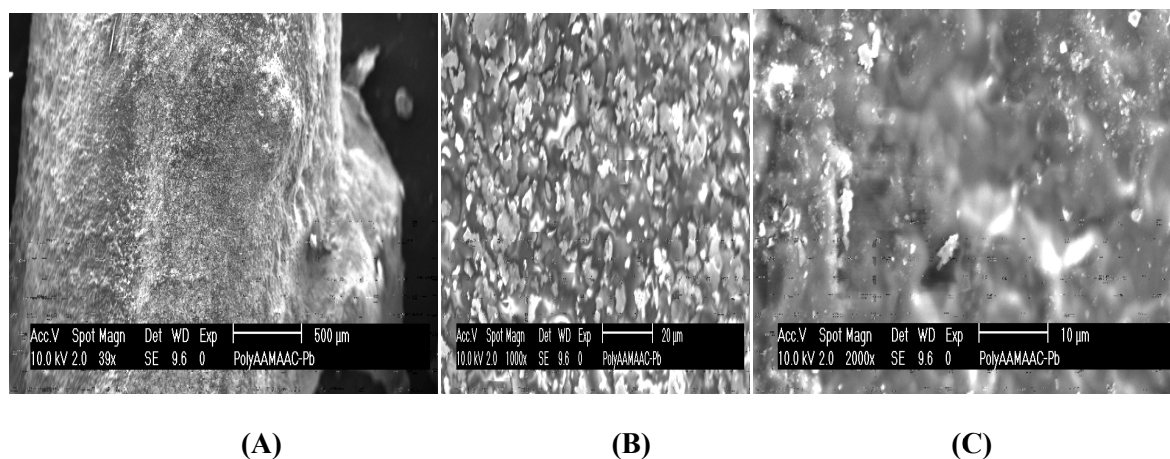
On remarque que la couleur du copolymère ne change pas lorsqu'il est mis en contact avec la solution de Pb (figure 4.8.a) car cette dernière est incolore. Au contact du cuivre, (figure 4.8.b), il prend une couleur bleue (couleur de la solution de cuivre) et au contact du fer (figure 4.8.c), le copolymère adopte une couleur orange-marron (couleur de la solution de fer).

#### 4.3.6.2. Analyse par microscopie électronique à balayage et EDX du polymère chélaté

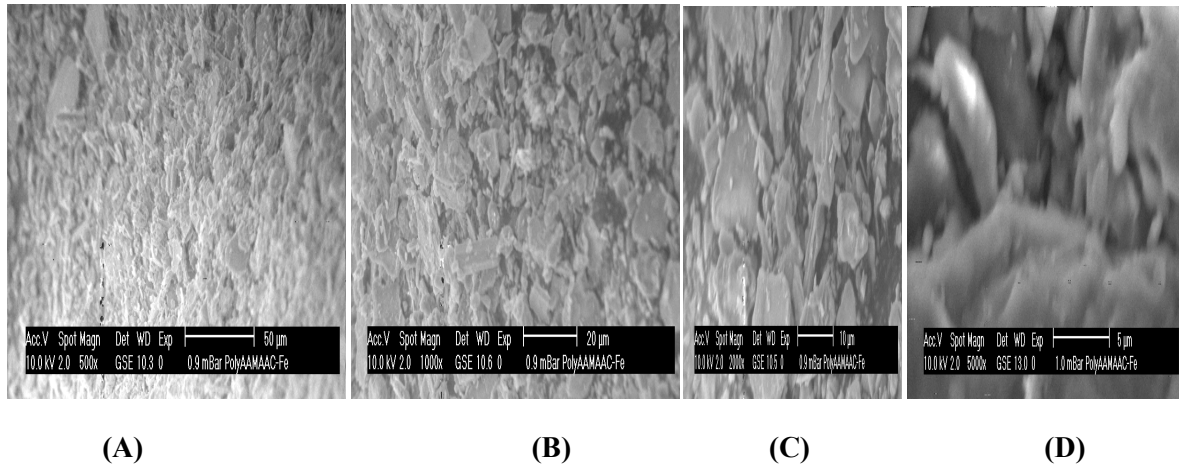
Ces micrographies (figures 4.9, 4.10 et 4.11) n'ont pas révélé de changement à la surface du copolymère, mais l'analyse EDX (figure 4.12) a confirmé l'adsorption des ions métalliques. Les pics caractéristiques du Pb, du Fe et du Cu apparaissent de façon éloquente et confirment que le poly (AAm-co-AAc) a bien adsorbé ces métaux. La présence du pic d'argent est due à la métallisation de nos échantillons.



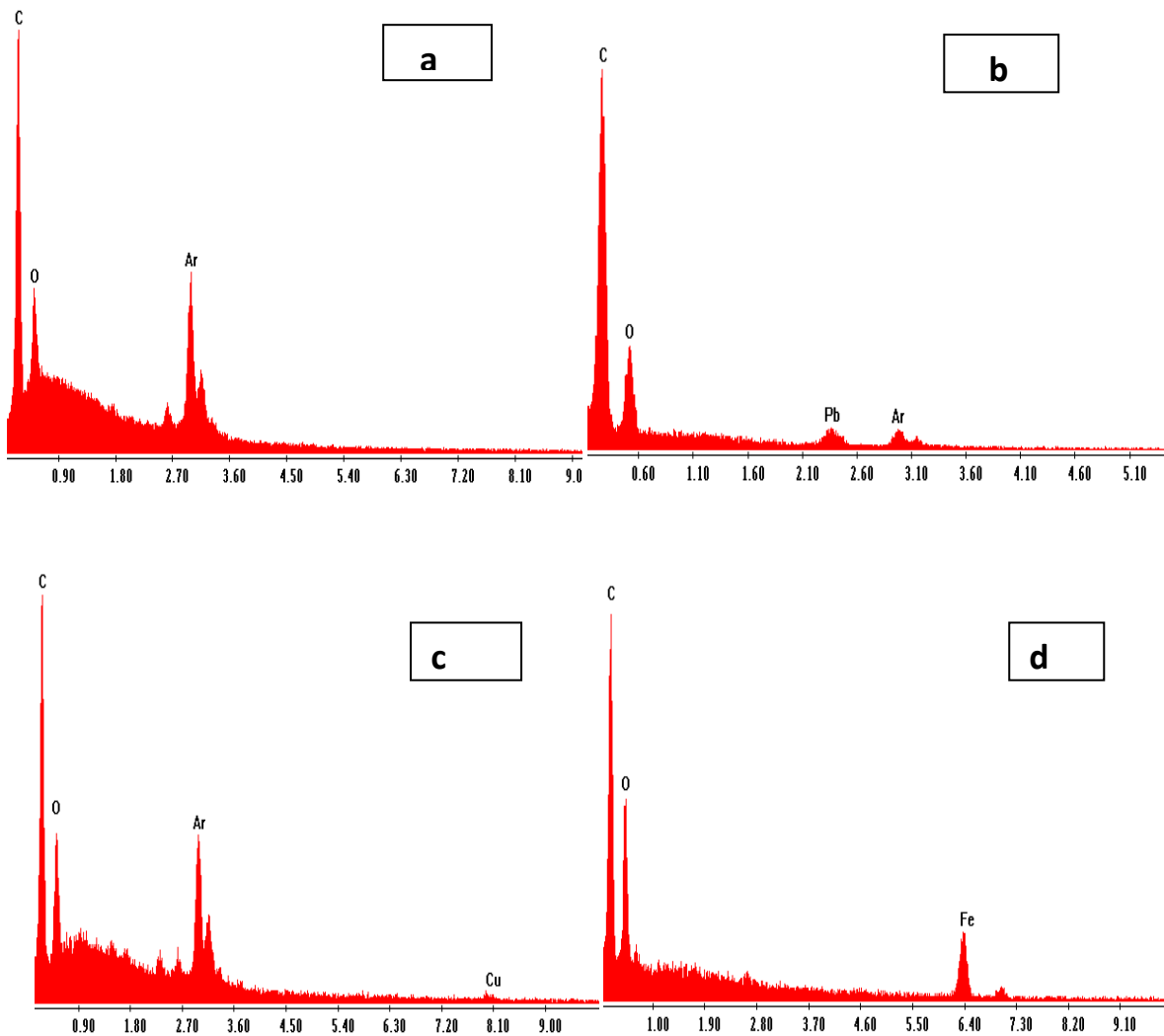
**Figure 4.9:** Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Cu à différents grossissements (A :GX 38, B :GX1000, C :GX5000)



**Figure 4.10:** Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Pb à différents grossissements (A :GX 39, B :GX1000, C :GX2000).



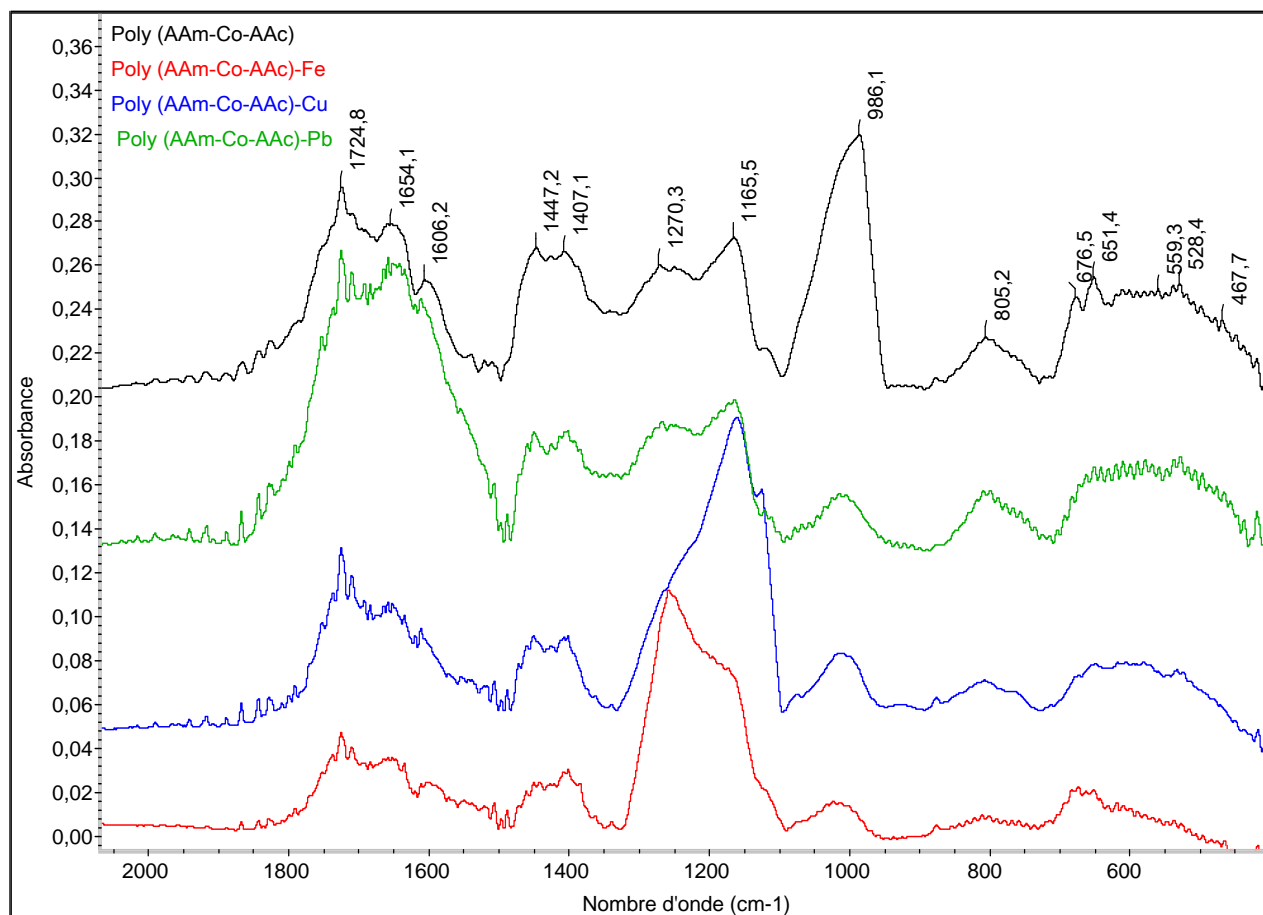
**Figure 4.11:** Micrographie MEB du poly(AAm-co-AAc)-Fe à différents grossissements (**A** :GX 500, **B** :GX1000, **C** :GX2000, **D** : GX5000).



**Figure 4.12:** (a) : Le poly(AAm-co-AAc) par EDX, (b) : Le poly(AAm-co-AAc)-Pb par EDX, (c) : Le poly(AAm-co-AAc)-Cu par EDX, (d) : Le poly(AAm-co-AAc)-Fe par EDX

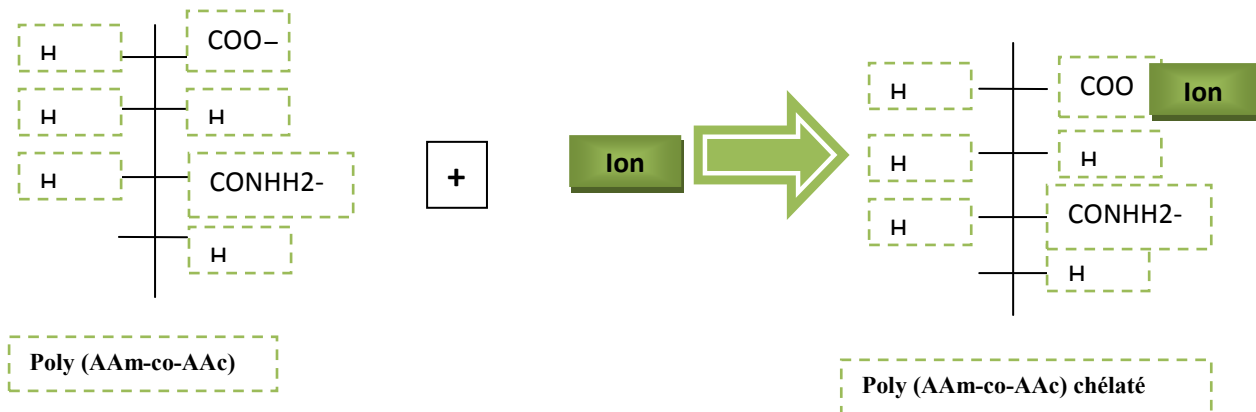
### 4.3.6.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR du poly (acrylamide-co-acide acrylique) seul, poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Pb, poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Cu et le poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Fe sont représentés dans la figure (4.13).



**Figure 4.13 :** Spectre infra-rouge du : (---)poly(acrylamide-co-acide acrylique seul),(---)poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Cu,(---)poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Pb et (---)poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Fe.

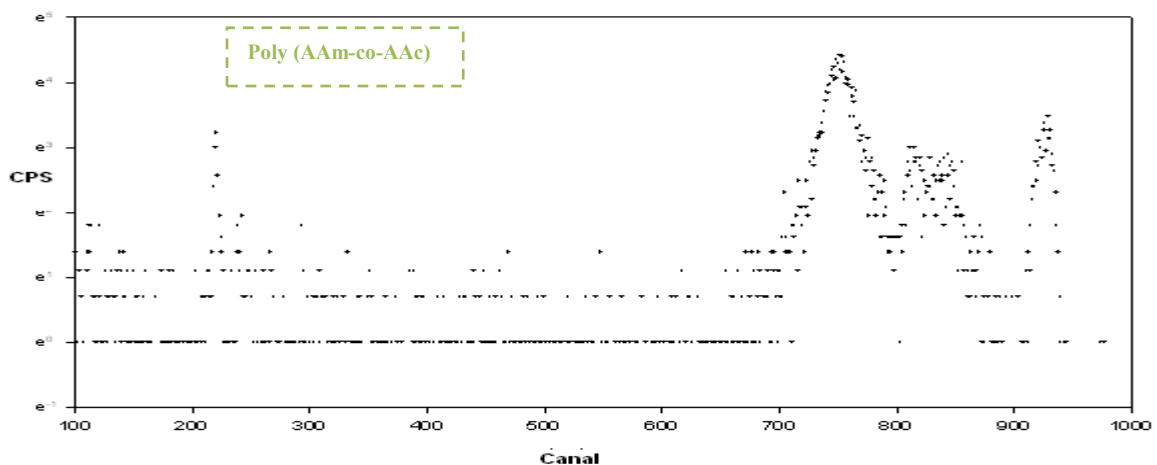
La comparaison entre les différents pics de nos différents échantillons par rapport au blanc « poly(AAm-co-AAc) non chélaté » prouve que la liaison entre les différents ions et le polymère est de nature électrostatique car on n'observe pas de changements entre les pics d'adsorption. Le groupement caractéristique de l'acide polyacrylique apparaît toujours à 1724.74 cm<sup>-1</sup> (groupement COOH). D'après Solpan et al. (2003) [6], la possibilité d'interaction entre les charges cationiques des ions et les groupements carbonyles de l'hydrogel est de type ion-ion et peut être représentée par la figure (4.14).



**Figure 4.14:** Interaction possible entre le poly (AAm-co-AAc) et les ions cationiques.

#### 4.3.6.4. Analyse par fluorescence des rayons X (EDXRF)

L'analyse de nos échantillons par EDXRF a été réalisée à l'aide d'un équipement de fluorescence des rayons X de marque Philips Magix-Pro du département de Spectrométrie du Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA). Les résultats nous ont été donnés sous forme de spectres (figures 4.15.a, 4.15.b et 4.15.c) qui confirment bien l'adsorption des métaux lourds (Pb, Cu et Fe) sur notre polymère, le poly (AAm-co-AAc). La différence entre cette technique d'analyse et celle de l'EDX est que cette dernière est plus représentative car elle permet de balayer une plus grande surface de l'échantillon analysé.



**Figure 4.15.a:** Spectre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique).

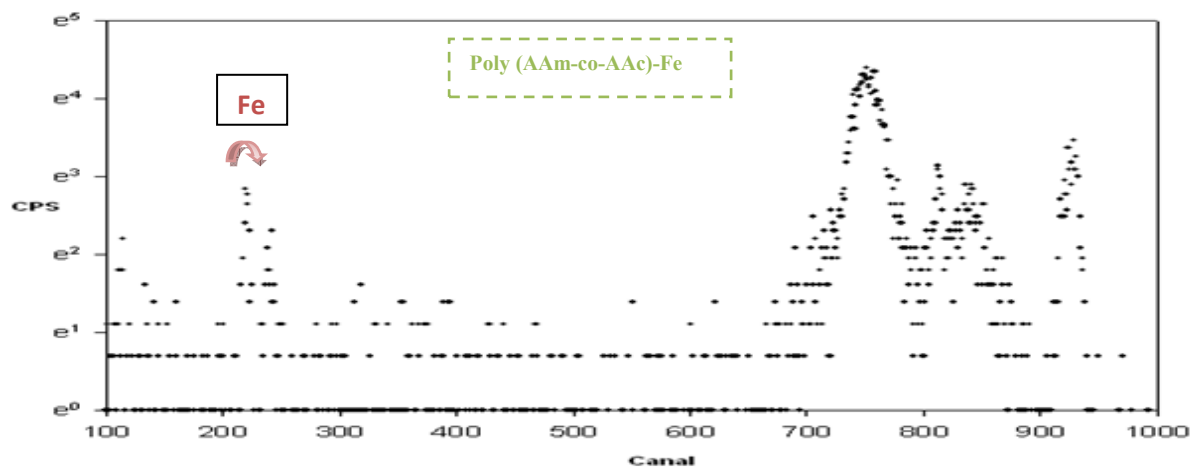


Figure 4.15.b: Spéctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Fe.

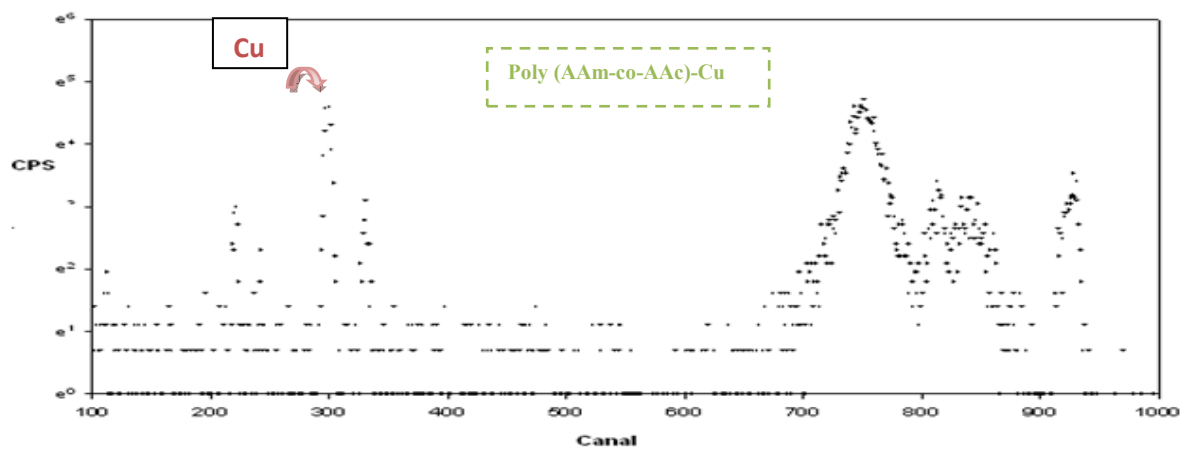


Figure 4.15.c: Spéctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Cu.

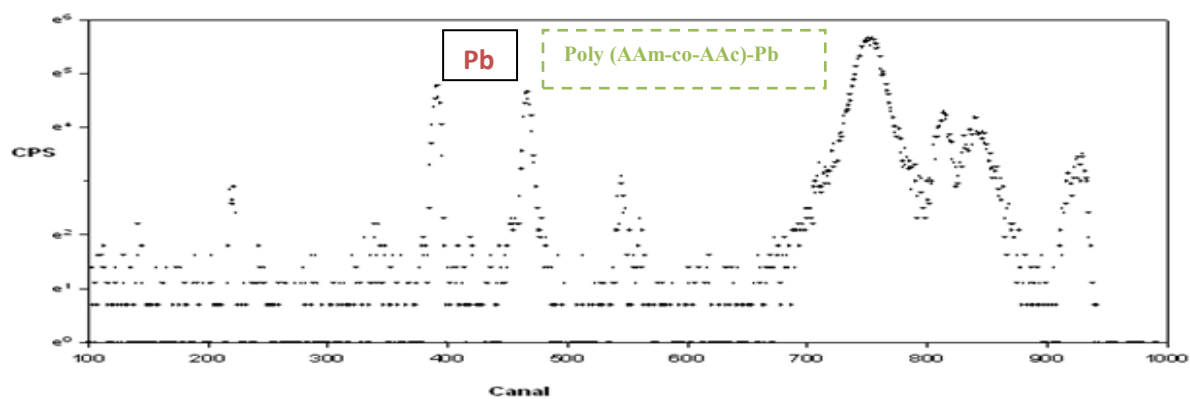


Figure 4.15.d: Spéctre EDXRF poly(acrylamide-co-acide acrylique)-Pb.

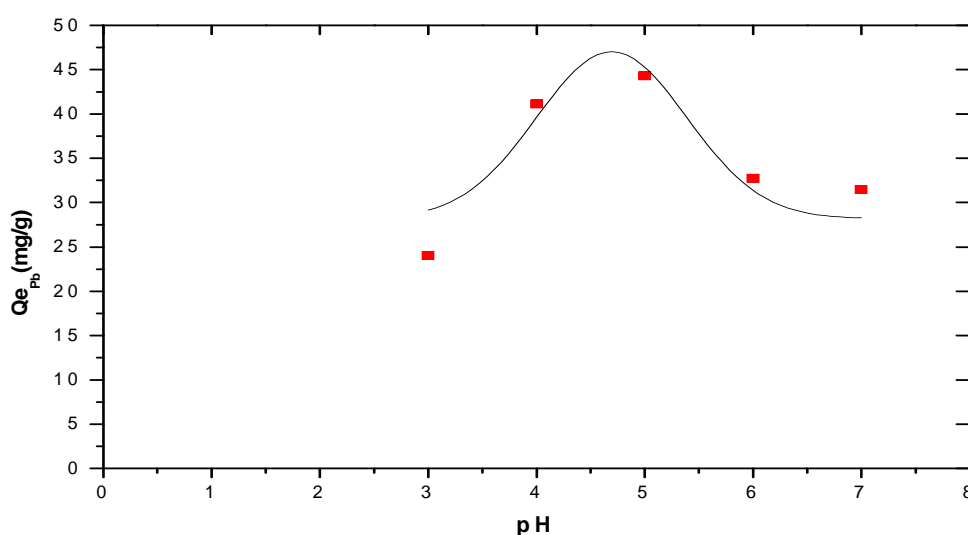
#### 4.4. Optimisation des paramètres d'adsorption

##### 4.4.1 Détermination du pH optimum pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (acrylamide –co-acide acrylique)

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du plomb (Pb), du cuivre (Cu) et du Fer (Fe) par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) dans une gamme de pH allant de 3 à 7 pour les deux premiers éléments et de 1 à 4 pour le Fe à la température ambiante ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) et sous agitation de 120 tr/min, sont illustrés dans les figures (4.16),(4.17) et (4.18). Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du copolymère pour le plomb a atteint la valeur maximale de 44.30 mg/g avec un taux d'adsorption de 88.61 % à pH 5 et de 62.99% à pH 7 et de 48.09 % à pH 3. (Figure 4.16).

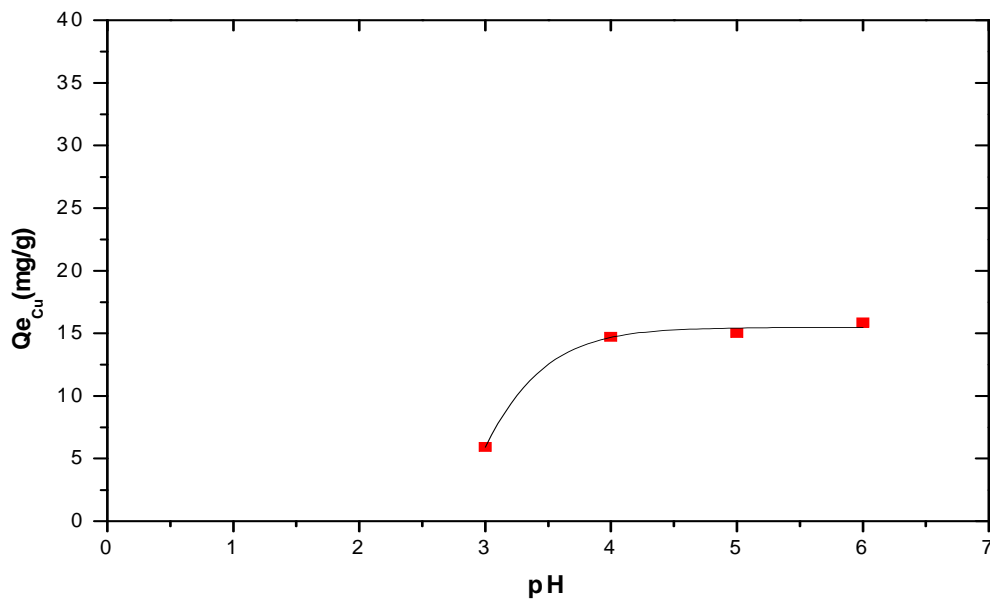
Pour le cuivre, la capacité d'adsorption du copolymère a atteint la valeur maximale de 15.83 mg/g avec un taux d'adsorption de 39.59 % à pH 6. Donc le maximum d'adsorption du poly (AAM-co-AAc) pour le Cu est atteint à un pH égal à 6. (Voir figure 4.17).

Pour le Fe, la capacité d'adsorption du copolymère a atteint la valeur maximale de 3.76 mg/g avec un taux d'adsorption de 37.61 % à pH 2.5, de 28.51 % à pH 1 et de 29.00 % à pH 3. (Voir figure 4.18).

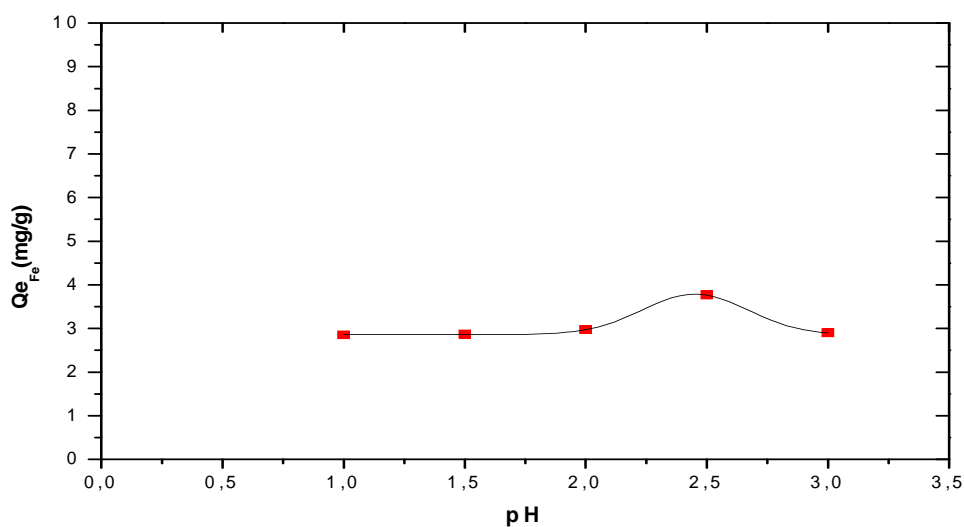


**Figure 4.16 :** Influence du pH sur l'adsorption du Pb, concentration initiale de 50mg/l à température ambiante sous agitation de 120 tr/min.





**Figure 4.17 :** Influence du pH sur l'adsorption du Cu, concentration initiale de 40mg/l à température ambiante sous agitation de 120 tr/min.



**Figure 4.18:** Influence du pH sur l'adsorption du Fe, concentration initiale de 10mg/l à température ambiante sous agitation de 120 tr/min.

Les résultats d'adsorption non compétitive des ions métalliques, montrent que la quantité d'adsorption du Cu augmente rapidement avec l'augmentation du pH (3-6) jusqu'à atteindre un maximum à pH 6, au-delà ( $pH > 6$ ), il y a précipitation du cuivre. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Coskun et al. (2006) [4] qui trouvent une capacité d'adsorption maximale du poly(éthylène terephthalate)-g- acide itaconique /fibres

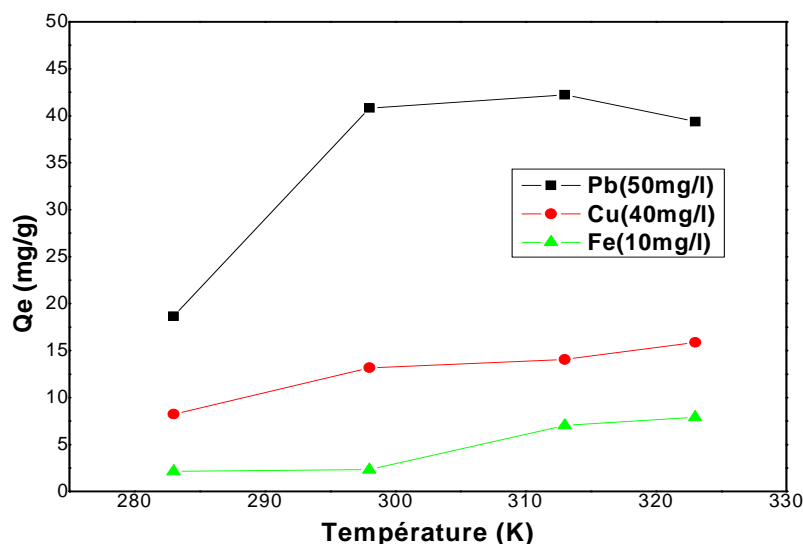
d'acrylamide pour le cuivre à pH.6, ce qui est le cas aussi d'El-Hag Ali et al. (2003) [12] qui trouvent que le pH maximum d'adsorption du (PVP/AAC) pour le cuivre est aux alentours de 6, ainsi que Kasgos et al. (2003)[5] pour l'adsorption du cuivre par le polyacrylamide. Ainsi, au cours de notre étude, le pH maximal d'adsorption choisi pour le cuivre est de 6. En ce qui concerne le Fe, on remarque une augmentation de l'adsorption qui atteint le maximum au alentour de pH 2.5. Notre résultat est en accord avec celui trouvé par El -Hag Ali et al. (2003) [12] qui ont trouvé un maximum d'adsorption de 36 mg/g à pH 2.4 pour le PVP/AAC. C'est aussi le cas de Xie et al (2007) [2] qui ont trouvé un maximum d'adsorption pour le Fe(III) entre les pH 2.5 et 3. Le Pb quant à lui atteint sa valeur maximale aux alentours de pH 5. Nos résultats sont en accords avec ceux trouvés par Kasgos et al. (2003) [5] pour l'adsorption du plomb par le polyacrylamide, où le maximum d'adsorption est aux alentours de pH 4.5 car au-delà, il y a précipitation de l'hydroxyde de plomb. C'est le cas aussi pour les résultats trouvés par Rivas et al. (2010) [14] où le maximum d'adsorption de Pb par le poly (acrylamide-co- acide méthacrylique) est aux alentours de pH 5 avec un maximum de rétention de 87%.

Aux faibles valeurs de pH, les ions  $H^+$  sont abondants à la surface et donc les groupements carboxyliques de l'acide acrylique se trouvent protonnés (COOH), formant ainsi une barrière. Il leur est donc impossible d'interagir avec les ions métalliques qui sont aussi de charge positive «  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  » (ainsi qu'un faible gonflement qui ne favorise pas l'adsorption), dans la région de pH 4-6, l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH surtout au  $pH > pK_a$  du poly (acide acrylique) qui est de (4.3) [10,50]. Aux pH élevés, l'effet contraire se produit. Ceci est valable pour le Pb et le Cu car ils précipitent au delà du pH 6, mais ce n'est pas le cas du Fe qui commence à précipiter au pH acide 4. Nous avons donc été obligés de travailler dans une gamme de pH assez étroite. (Voir courbes de spéciation des métaux en annexe).

A des pH élevés, la solubilité des complexes métalliques diminue suffisamment pour provoquer une précipitation, ce qui rend les résultats plus difficiles à interpréter.

#### 4.4.2. Influence de la température du milieu sur l'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide -co-acide acrylique)

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (4.19) pour les trois métaux à savoir (Pb, Cu et Fe) respectivement.



**Figure 4.19 :** Influence de la température sur le phénomène d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (AAM-co-AAc) sous agitation de 120 tr/min, aux pH optimums, pendant 24h.

On remarque que plus la température augmente, plus la capacité d'adsorption du polymère pour les métaux augmente.

Pour le plomb, elle atteint le maximum de 42.25 mg/g (84.5% de rétention) à la température de 40°C, de 18.64 mg/g (37.28% de rétention) à la température de 10°C et de 40.84 mg/g (81.66% de rétention) à température ambiante (25°C). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Bernabé et al (2010) [14] où le taux de rétention du Pb par le poly (acrylamide-co-acide méthacrylique) augmente avec l'élévation de la température (20-35°C) jusqu'à atteindre les 90% de rétention à 35°C.

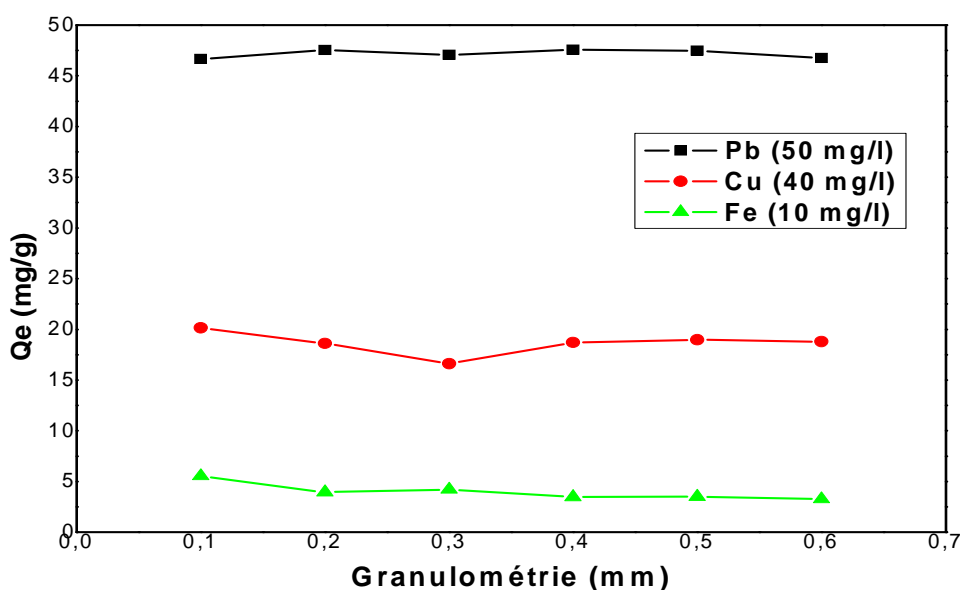
Pour le cuivre, on remarque que plus la température augmente, plus la capacité d'adsorption augmente jusqu'à 50°C aux alentours de 15.89 mg/g. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Coskun et al. (2006) [53] où la capacité d'adsorption maximale de

10.90 mg/g est atteinte à 60°C avec le poly (ethylene terephthalate)-acide itaconique/acrylamide.

Pour le Fer, la capacité maximale d'adsorption est observée aux hautes températures, pour atteindre les 7.92 mg/g à la température de 50°C.

Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation du taux de gonflement. La diffusion des métaux devient plus facile et cela est dû à la flexibilité des chaînes de polymère, causée par l'élévation de la température qui se rapproche de la Tg (température de transition vitreuse).

#### 4.4.3. Effet de la granulométrie sur l'adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-acide acrylique)



**Figure 4.20:** Adsorption des métaux lourds par le poly (acrylamide-co-Acide acrylique) en fonction de la granulométrie) sous agitation de 120 tr/min, aux pH optimums, pendant 24h.

Dans la gamme testée, la capacité d'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique) vis-à-vis du Pb, Cu et Fe ne semble pas être affectée par la granulométrie. On peut penser que ce résultat serait lié à la faible étendue de la granulométrie testée, qui n'introduit pas d'effet observable sur l'adsorption du Pb, Cu et Fe dans nos conditions expérimentales ou bien que l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sur notre copolymère pourrait être due principalement à la présence des groupements fonctionnels à la surface.

#### 4.4.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds sur l'adsorption du poly (acrylamide-co-acide acrylique)

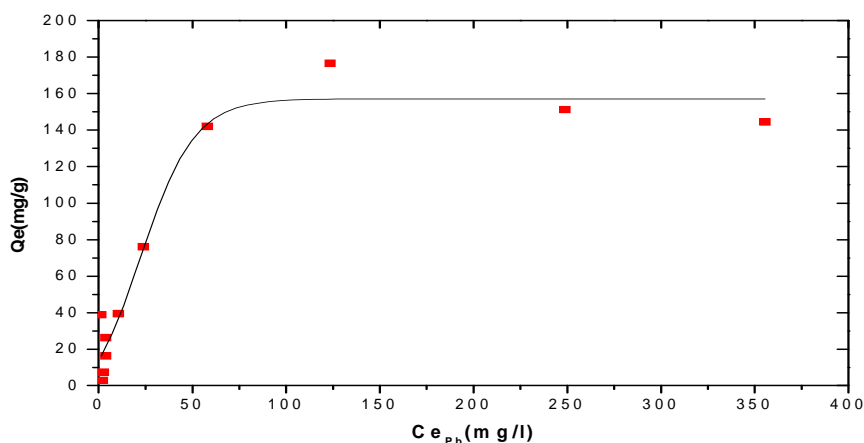
Les résultats obtenus par l'analyse quantitative des données expérimentales ont été modélisés en utilisant des équations mathématiques établies à partir des mécanismes théoriques de l'adsorption. Un bon accord entre les prédictions d'un modèle et les données expérimentales indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé.

De plus, un meilleur ajustement des données expérimentales permet de quantifier les paramètres caractéristiques de ce mécanisme. Il est alors possible de comparer les résultats obtenus par la modélisation avec ceux d'autres systèmes en employant le même modèle, et de faire des prévisions sur le comportement du système étudié.

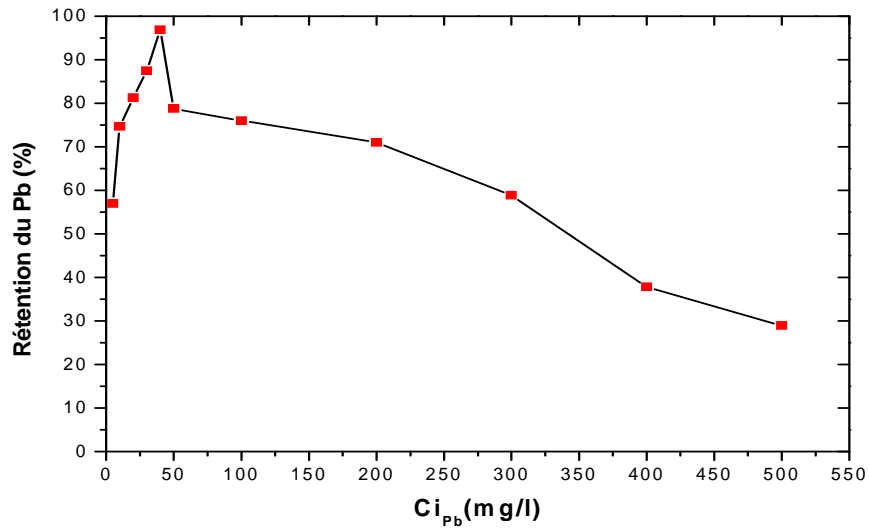
Pour étudier un phénomène d'adsorption donné, il est nécessaire de déterminer le potentiel maximal de l'adsorbant, ce qui renseigne sur la concentration initiale et maximale de l'adsorbat pouvant être adsorbé. Pour cela, il faut déterminer le type d'isotherme d'adsorption correspondant à l'adsorption des ions par le copolymère.

Dans cette partie du travail, nous avons déterminé la variation de la capacité d'adsorption  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration des ions métalliques à l'équilibre  $C_{e_p}$  (mg/l).

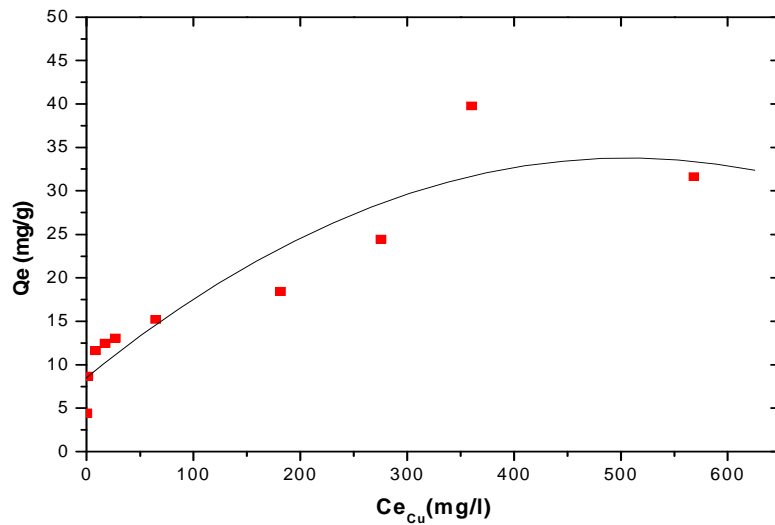
Les courbes correspondantes, appelées isotherme d'adsorption sont représentées par les figures (4.21, 4.23. et 4.25).



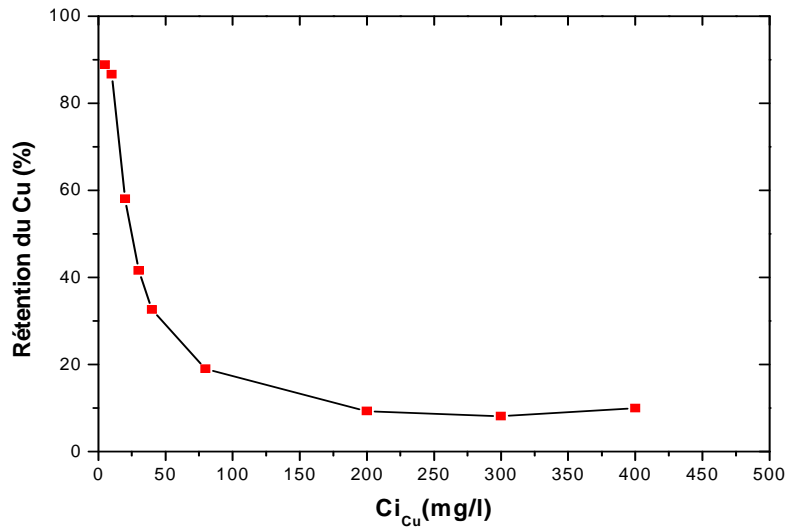
**Figure 4.21 :** Evolution de la capacité d'adsorption du plomb par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration du plomb dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et  $pH_{opt}$  d'adsorption (pH.5).



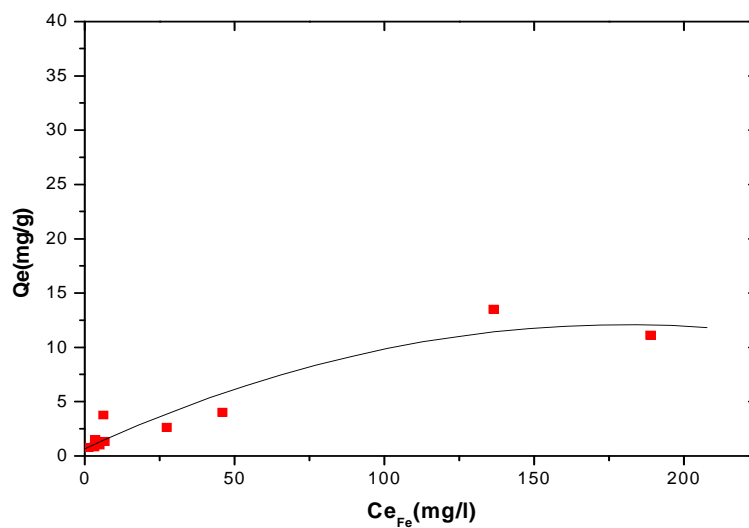
**Figure 4.22:** Taux d'adsorption (%) du plomb par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du plomb dans la solution, temps de contact de 24h, température ambiante, 120 tr/min, et au  $pH_{opt}$  d'adsorption. (pH.5).



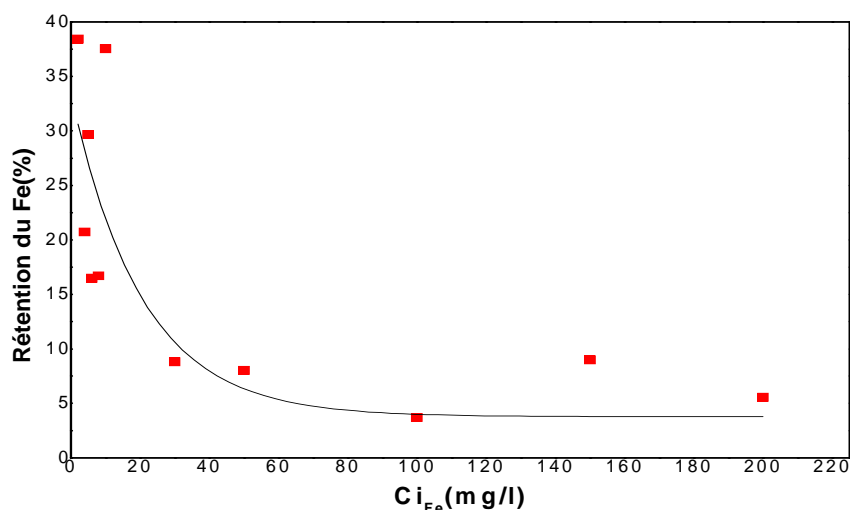
**Figure 4.23 :** Evolution de la capacité d'adsorption du cuivre par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration du cuivre dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et  $pH_{opt}$  d'adsorption. (pH.6).



**Figure 4.24 :** Taux d'adsorption (%) du cuivre par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du cuivre dans la solution, temps de contact de 24h, température ambiante, 120 tr/min, et au  $pH_{opt}$  d'adsorption. ( $pH.6$ ).



**Figure 4.25:** Evolution de la capacité d'adsorption du fer par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration du fer dans la solution à l'équilibre, 120 tr/min, température ambiante et  $pH_{opt}$  d'adsorption. ( $pH.2,5$ ).



**Figure 4.26:** Taux d'adsorption (%) du fer par le poly(AAm-co-AAc) en fonction de la concentration initiale du fer dans la solution, , temps de contact de 24h, température ambiante, 120tr/min, et au  $pH_{opt}$  d'adsorption (pH.2,5).

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration des ions métalliques dans la solution à l'équilibre.

L'évolution de  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration du plomb, du cuivre et du fer dans les solutions lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, indique que l'isotherme obtenue traduit une adsorption de ces derniers (métaux) en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs du copolymère (type I).

#### 4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(AAm-co-AAc)

Les taux d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en fonction du temps sont présentés sur les figures (4.27),(4.30) et (4.33).

Comme on peut le voir sur la figure (4.27), les taux d'adsorption du plomb ont été rapides au départ. Dans la première heure et deuxième heure respectivement, 31.78% et, 44% de plomb a été adsorbé tandis que 89% était adsorbé en 12 heures. Un total de jusqu'à 90% de plomb a été retiré dans les 24 heures. D'après les résultats, on remarque que l'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) atteint son équilibre aux environs de 5 heures.



Pour le Cu (figure 4.30), où au cours de la première et la deuxième heure respectivement, 15.85% et 20.35% de cuivre a été adsorbé, tandis que 30% était adsorbé en 4 heures. Un total de jusqu'à 35.25% de cuivre été retiré dans les 24 heures.

Pour le Fe (figure 4.33), au cours de la première et de la deuxième heure respectivement, 5.8% et 7.09% de fer a été adsorbé, tandis que 9.81% était adsorbé en 4 heures. Un total de jusqu'à 12.50% de Fe a été retiré dans les 24 heures.

Les équations de pseudo-premier- ordre et l'équation pseudo-second- ordre, ont été testés avec des données expérimentales pour le Pb, Cu et Fe.

Les résultats des modèles pour le Pb sont présentés dans les figures (4.28) et (4.29). Nous constatons que le modèle pseudo-premier-ordre ne donne pas satisfaction car son coefficient de corrélation est très faible ( $R^2=0.354$ ). Par contre, le modèle pseudo-second-ordre est plus adapté pour mettre en valeur nos résultats, vu son coefficient de corrélation élevé ( $R^2=0.988$ ).

De même pour le Cu et pour le Fe, c'est le modèle pseudo-second-ordre qui est plus représentatif des résultats car il donne aussi un coefficient de corrélation élevé, soit ( $R^2=0.999$ ) et ( $R^2=0.997$ ) respectivement (Voir figures (4.31), (4.32) et (4.34), (4.35)).

Les paramètres cinétiques  $Q_{eq2}$  et  $K_2$  sont calculés respectivement à partir de la pente, et de l'ordonnée à l'origine de la droite. Les résultats pour chaque élément sont représentés dans le tableau (4.4) :

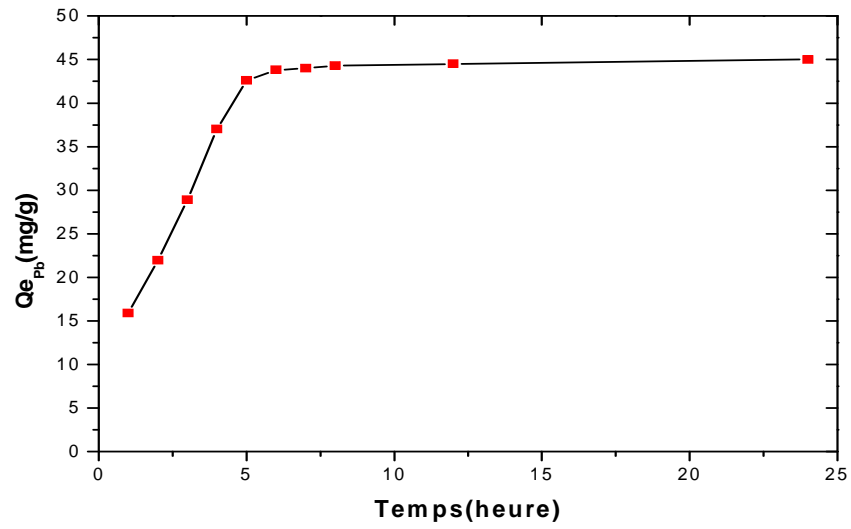


Figure 4.27: Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.

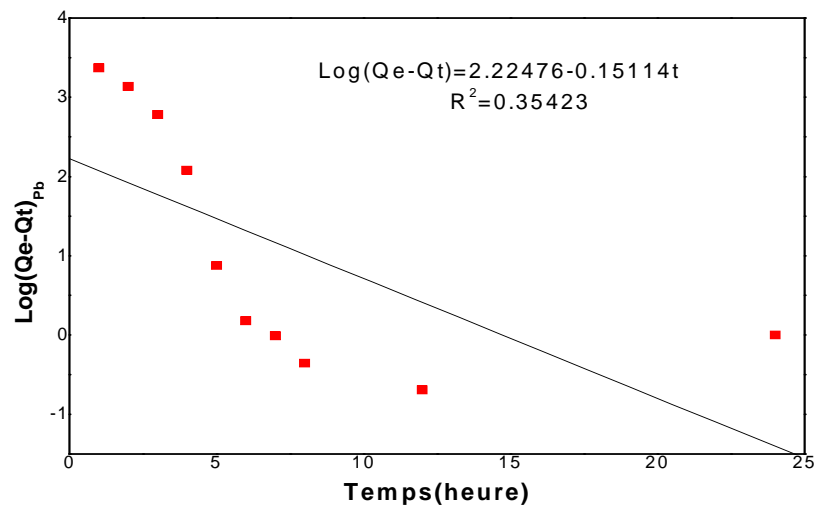
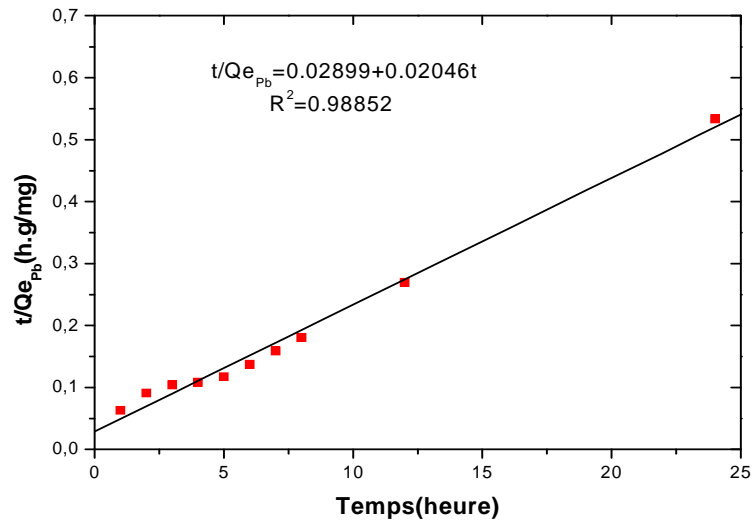
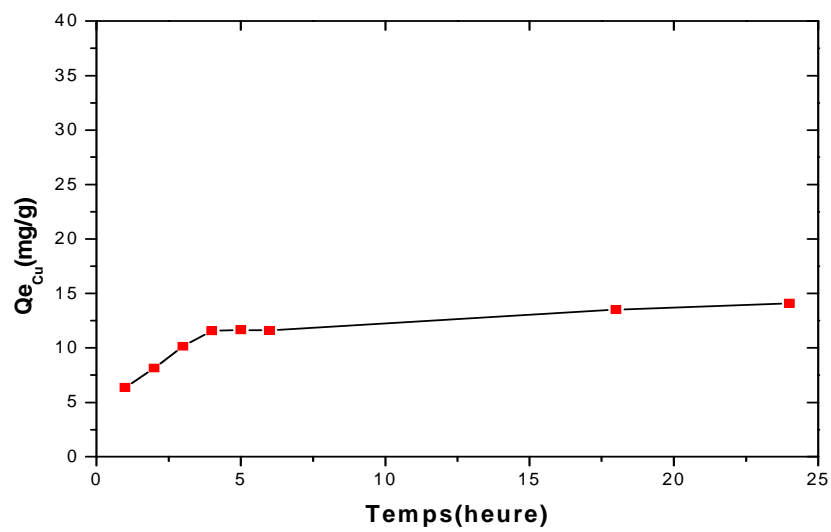


Figure 4.28 : Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 1.



**Figure 4.29:** Cinétique d'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.



**Figure 4.30 :** Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.

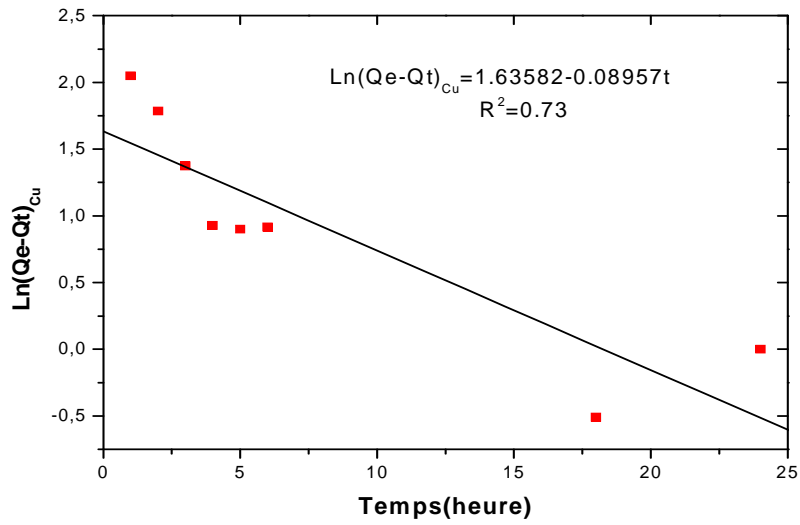


Figure 4.31: Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 1.

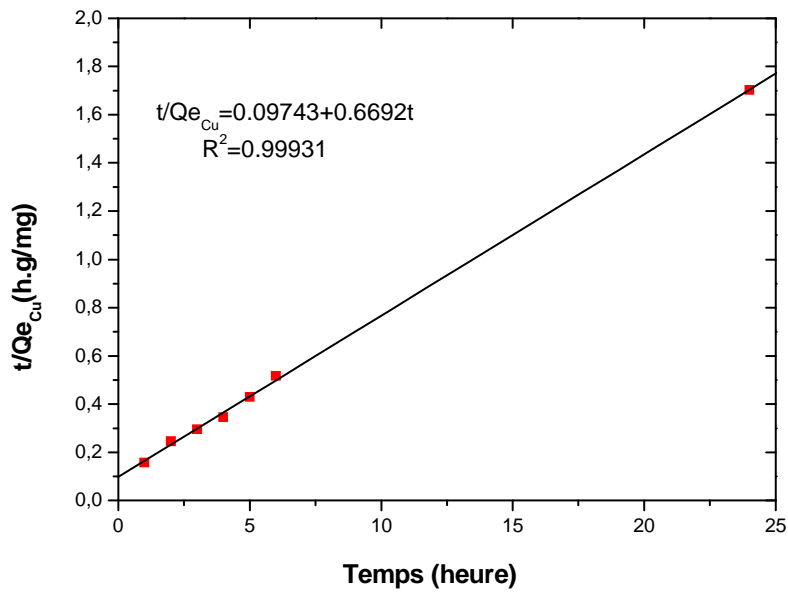
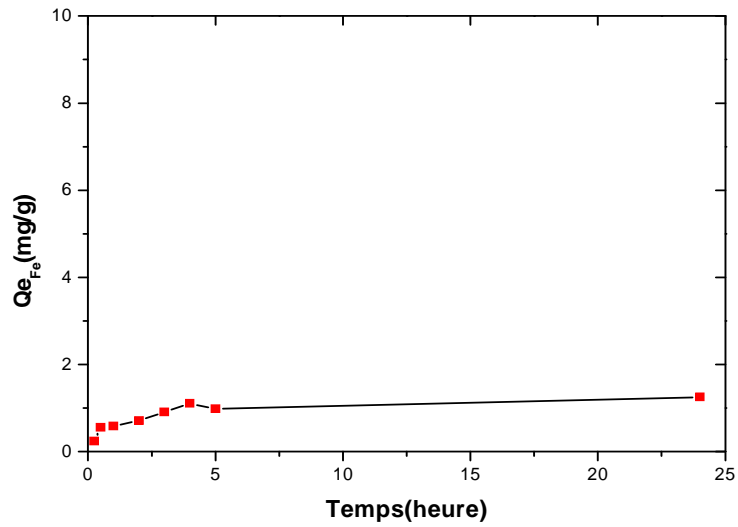
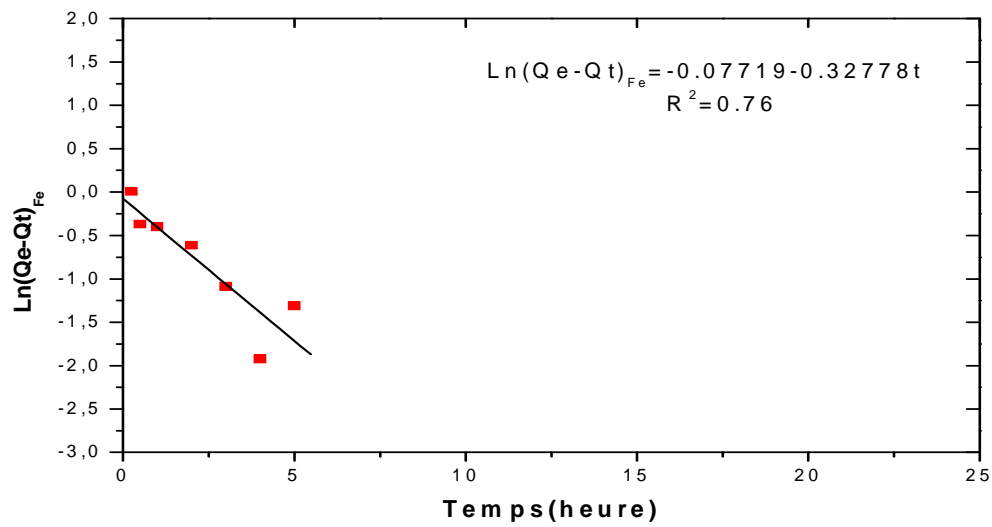


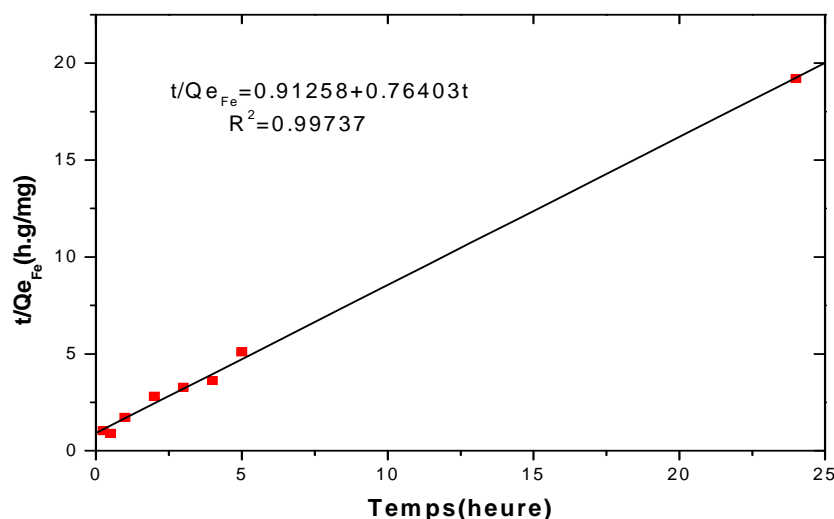
Figure 4.32: Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.



**Figure 4.33:** Cinétique d'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 0.



**Figure 4.34:** Cinétique d'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 1.



**Figure 4.35:** Cinétique d'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc) selon le modèle pseudo-ordre 2.

**Tableau 4.4:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique).

Element	$Q_{eq2}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.h)	$R^2$
Pb	49.01	0.705	0.988
Cu	14.947	0.686	0.999
Fe	1.308	0.837	0.997

### Conclusion :

- D'après les résultats observés, on remarque que l'adsorption des ions par notre copolymère est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre, indiquant une réaction chimique.
- D'après ce tableau, on remarque aussi que notre adsorbant a une affinité vis-à-vis des trois éléments dans l'ordre de  $Fe > Pb > Cu$  séparément, tandis que la capacité d'adsorption suit cet ordre  $Pb > Cu > Fe$ , cette différence de la capacité d'adsorption maximale de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  a été attribuée à des facteurs tels que la différence de la taille ionique, l'encombrement stérique, les forces électrostatiques, ...etc . Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Paulino et al. (2008)[17] et Xie et al. (2007) [2] sur la compétition de l'adsorption du Pb, du Cu et du Fe sur le poly(acrylamide-co-acide acrylique). D'après Xie et al. (2007) [2], ceci est probablement dû aux rayons de  $Fe^{3+}$  (0.55Å), du  $Cu^{2+}$  (0.73Å), et le  $Pb^{2+}$  (1.19Å). Le fait que le fer possède un rayon plus petit que celui du cuivre et du plomb, lui permet de pénétrer plus aisément dans les pores du copolymère. Cependant, nous pouvons nous poser la question

sur le fait que les courbes de  $Q_e(\text{mg/g})$  en fonction du temps montrent que l'adsorption du plomb et du cuivre sont beaucoup plus importantes que celle du fer. La réponse serait que le Fe, le Pb et le Cu ont des valences différentes (+3, +2 et +2 respectivement) et que pour la même quantité de copolymère, elle exige plus de  $\text{Pb}^{+2}$  et de  $\text{Cu}^{+2}$  que de  $\text{Fe}^{+3}$  pour que la complexation atteigne l'équilibre.

Aux bas pH (<3), d'un côté il y a la concentration de  $[\text{H}^+]$  qui augmente et de l'autre côté, il y a une grande quantité d'ions dans la solution. Les groupements  $-\text{COO}(\text{H})$  se trouvent donc tous protonnés et ne peuvent plus se lier avec les métaux, ce qui explique la faible adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc). Cependant, les interactions entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et l'eau peuvent générer différentes espèces chimiques de fer telles que :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  qui se lient très difficilement avec le groupement  $-\text{COO}(\text{H})$ . Plus la concentration de la solution en Fe est importante, plus il y a formation de ces espèces chimiques, ce qui diminue encore plus les chances de chélation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (figure 4.33). En ce qui concerne le plomb et le cuivre, le fait de travailler aux pH 5 et 6 respectivement, fait que le problème ne se pose pas car ils se trouvent sous forme  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .

- Pour le Pb, la quantité adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle pseudo-second ordre est de 49.01 mg/g, et celle déterminée expérimentalement est de l'ordre de ~43 mg/g. donc très proches.
- Pour le Cu, la quantité adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle pseudo-second ordre est de 14.94 mg/g, et celle déterminée expérimentalement est de l'ordre de 14.10 mg/g. donc très proches.
- Pour le Fe, la quantité adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle pseudo-second ordre est de 1.30 mg/g, et celle déterminée expérimentalement est de l'ordre de 1.25 mg/g.

Pour les métaux étudiés, les valeurs sont donc très proches entre les valeurs théoriques et expérimentales.

#### 4.6. Modélisation de l'Adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly (AAm-co-AAc)

Trois modèles empiriques ont été utilisés pour modéliser nos résultats :

- *Modèle de Langmuir.*
- *Modèle de Freundlich.*
- *Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).*

#### 4.6.1. Modèle de Langmuir

L'application de ce modèle nécessite la représentation graphique de  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$ , les courbes linéaires pour l'adsorption des 3 métaux (Pb, Cu et Fe) respectivement sont représentées sur les figures (4.36), (4.37) et (4.38).

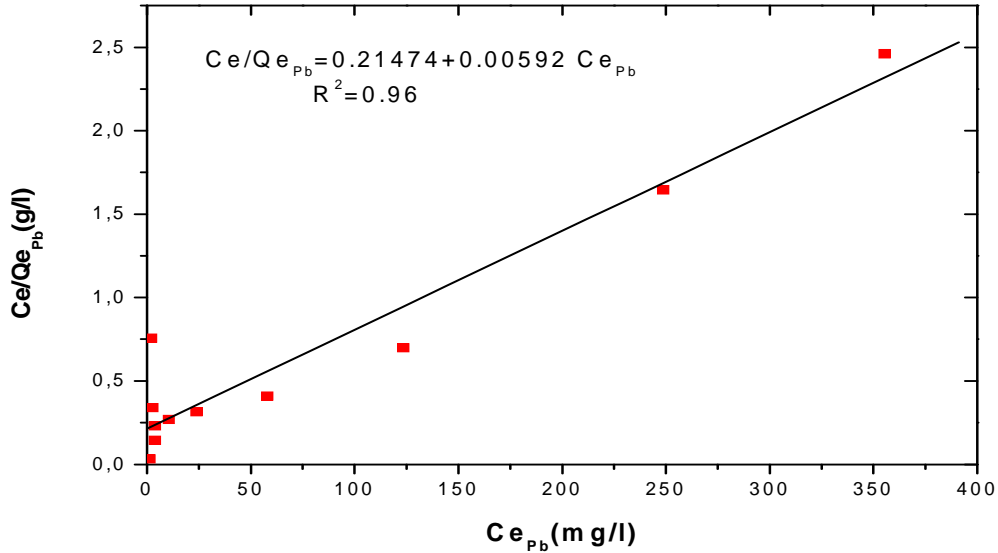


Figure 4.36: Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du plomb par le poly (AAm-co-AAc).

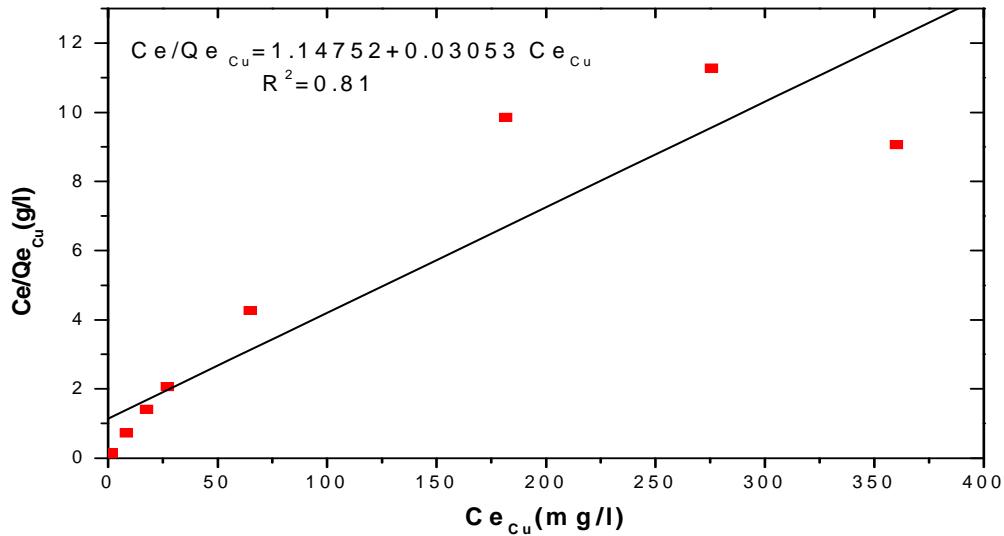
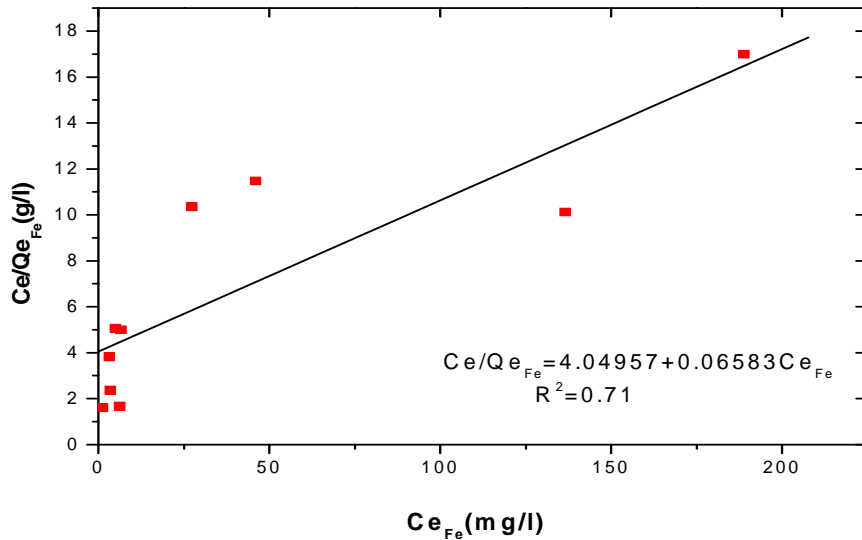


Figure 4.37: Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du cuivre par le poly (AAm-co-AAc).





**Figure 4.38:** Transformation linéaire de Langmuir pour l'adsorption du fer par le poly (AAM-co-AAC).

Les équations de  $(C_e/q_e)$  en fonction de  $(C_e)$  pour le Pb, le Cu et Fe sont respectivement:

$$C_e/Q_e = 0.0059 C_e + 0.2147$$

$$C_e/Q_e = 0.0305 C_e + 1.1475$$

$$C_e/Q_e = 0.0658 C_e + 4.0495$$

Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0.96$  pour le Pb,  $R^2 = 0.81$  pour le Cu et enfin  $R^2 = 0.71$  pour le Fe. L'équation obtenue de cette manière est celle d'une droite de pente  $1/Q_{\max}$ , et d'ordonnée à l'origine  $1/(Q_{\max} \times K_L)$ . Elle nous a permis de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre d'adsorption à savoir  $Q_{\max}$  et  $K_L$  qui sont représentés dans le tableau (4.5).

$Q_{\max}$  est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption,  $K_L$  est la constante de Langmuir, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant ; plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

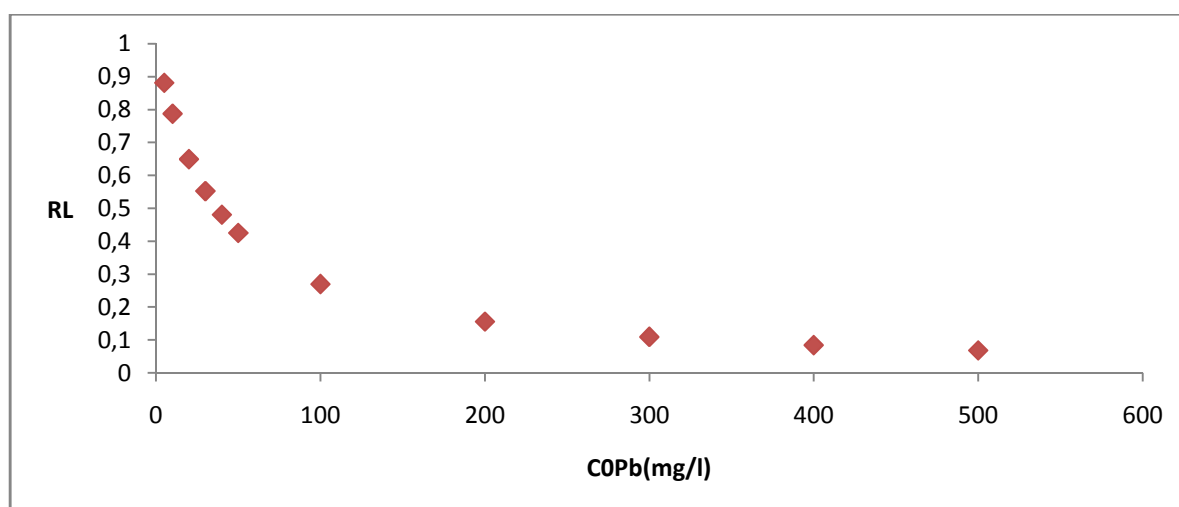
**Tableau 4.5:** Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly ( AAm-co-AAc).

Métal	Paramètres de Langmuir	PAAMAAC
Pb	$Q_{max}(mg/g)$	169.49
	$K_L(l/mg)$	0.026
	$R^2$	0.96
Cu	$Q_{max}(mg/g)$	32.78
	$K_L(l/mg)$	0.026
	$R^2$	0.81
Fe	$Q_{max}(mg/g)$	15.19
	$K_L(l/mg)$	0.016
	$R^2$	0.71

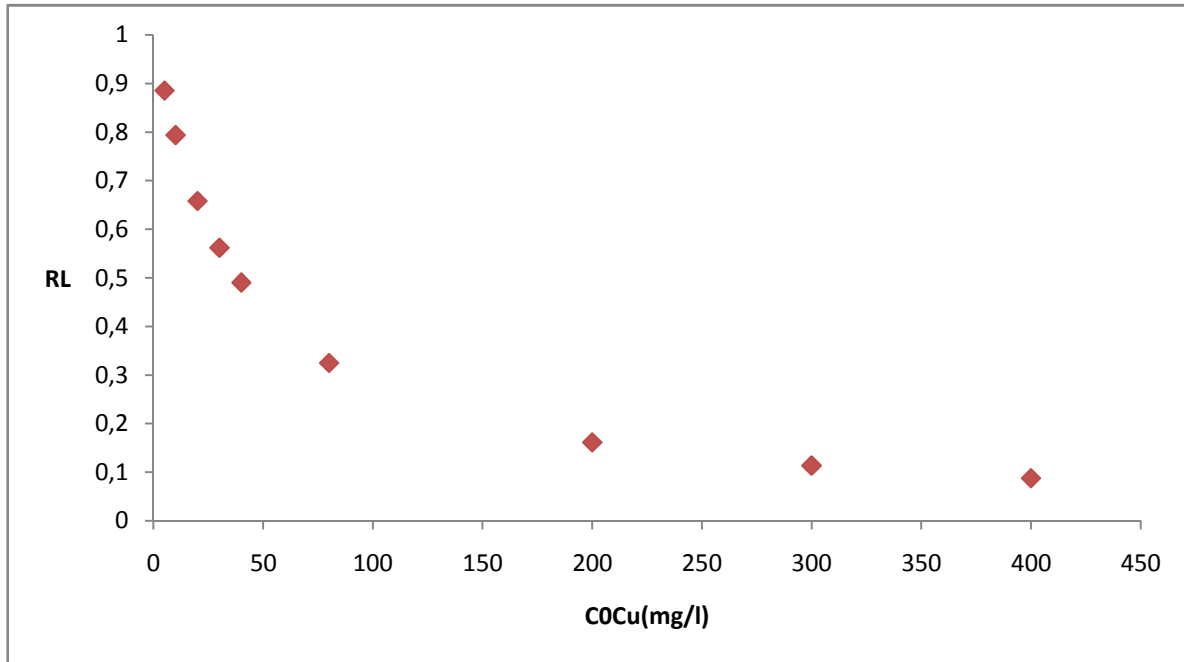
**Conclusion :** On remarque que les valeurs calculées pour la capacité d'adsorption maximum ( $Q_{max}$ ) et celles déterminées expérimentalement sont très proches.

- Pour le plomb, la capacité d'adsorption théorique est de 169.49 mg/g alors que celle obtenue expérimentalement est de 176.53 mg/g.
- Pour le cuivre, la capacité d'adsorption théorique est de 32.78 mg/g alors que celle obtenue expérimentalement est de 39.75 mg/g.
- Pour le fer, la capacité d'adsorption théorique est de 15.19 mg/g alors que celle obtenue expérimentalement est de 13.49 mg/g.

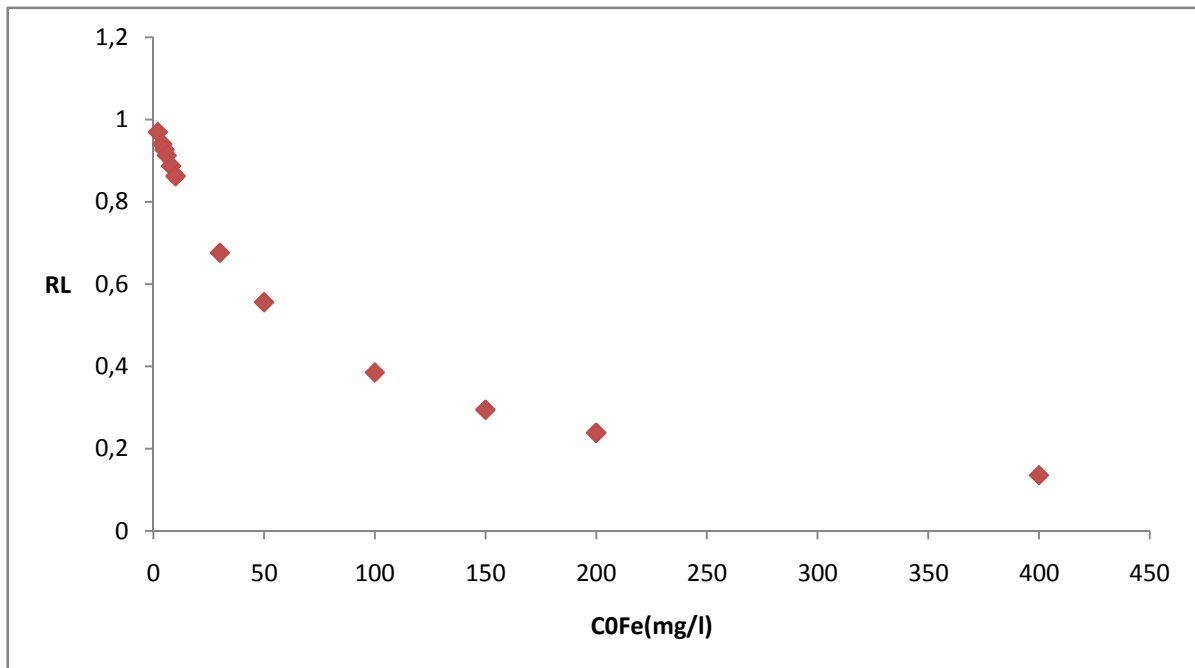
**Remarque :** Les capacités maximales d'adsorption obtenues pour l'adsorption des métaux lourds par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) sont satisfaisantes comparées à celles obtenues par d'autres auteurs (tableau 2.3), ce qui confirme, que notre copolymère est un bon candidat pour l'adsorption des métaux lourds.



**Figure 4.39.a:** Effet de la concentration initiale du Pb sur le facteur de séparation  $R_L$ .



*Figure 4.39.b : Effet de la concentration initiale du Cu sur le facteur de séparation  $R_L$*



*Figure 4.39.c: Effet de la concentration initiale du Fe sur le facteur de séparation  $R_L$*

Les paramètres de Langmuir nous ont permis de prédire l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant au moyen du facteur de séparation ( $R_L$ ), calculé à l'aide de l'équation (2.9).

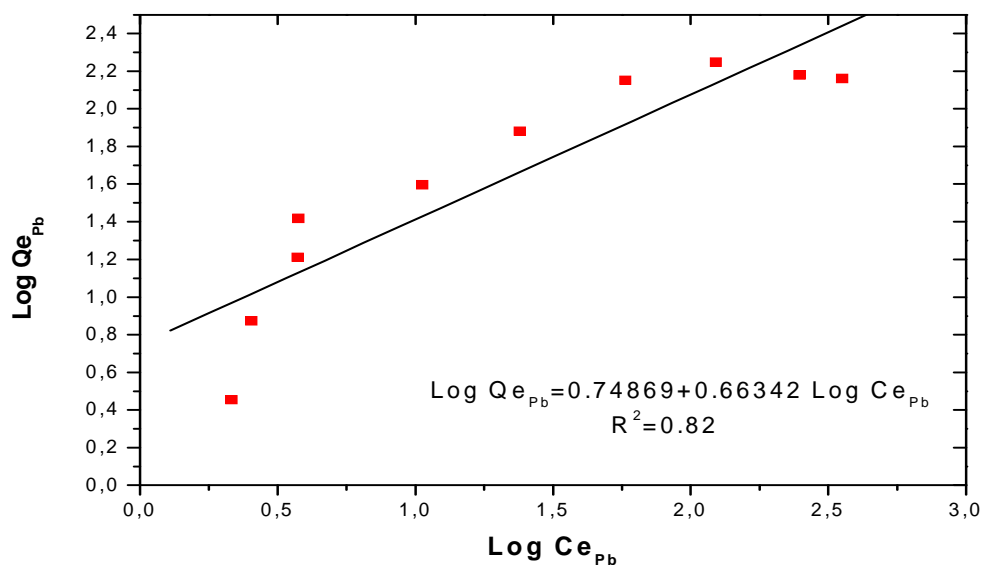
Le facteur de séparation  $R_L$  se situe dans l'intervalle [0 - 1] pour les trois métaux, ce qui confirme dans notre cas que l'adsorption est favorable (figures (4.39.a), (4.39.b) et (4.39c)).

L'influence de la concentration initiale sur le facteur  $R_L$ , nous indique une plus grande affinité entre le poly (AAm-co-AAc) et les 3 métaux pour les concentrations initiales élevées.

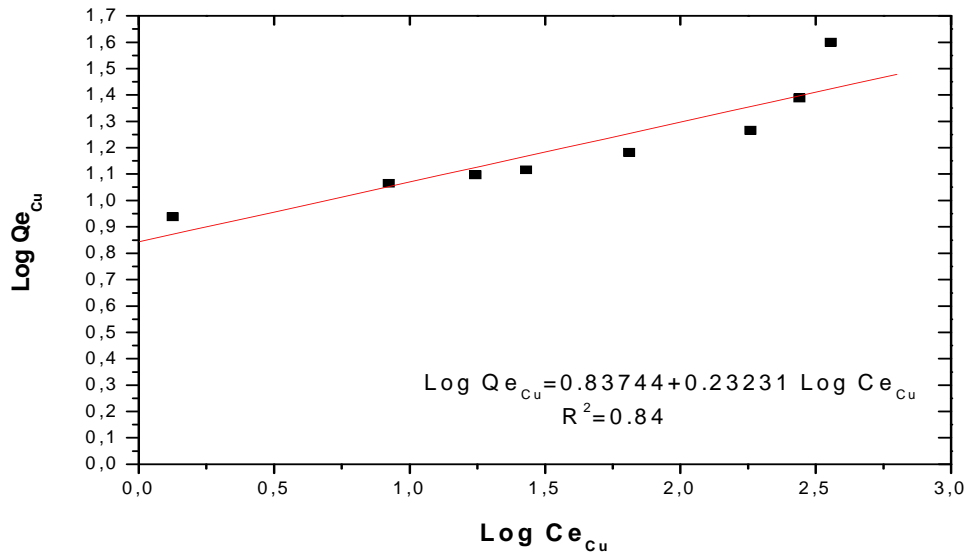
#### 4.6.2. Modèle de Freundlich

L'application de ce modèle nécessite la représentation graphique de  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ , les courbes linéaires pour l'adsorption des 3 métaux (Pb, Cu et Fe) respectivement sont représentées par les figures ((4.40), (4.41) et (4.42)).

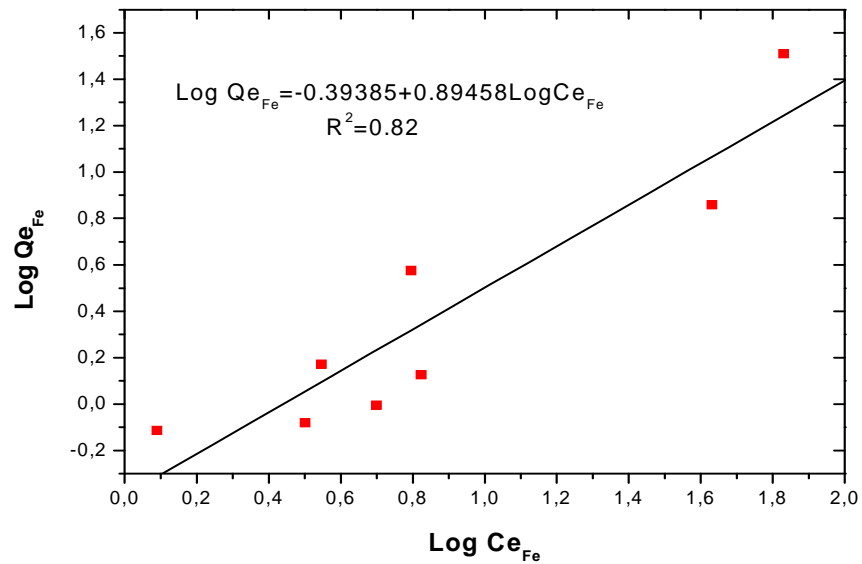
La capacité d'adsorption de Freundlich ( $K_F$ ) a été calculée à partir de la courbe  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ . La constante ( $n$ ) est le facteur d'affinité de la surface avec le soluté.



**Figure 4.40:** Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc).



**Figure 4.41:** Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc).



**Figure 4.42:** Transformation linéaire de Freundlich pour l'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc).

Les équations de  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$  pour le Pb, le Cu et Fe sont respectivement:

$$\text{Log}(Q_e) = 0.6634 \text{Log}(C_e) + 0.7486$$

$$\text{Log}(Q_e) = 0.23231 \text{Log}(C_e) + 0.83744$$

$$\text{Log}(Q_e) = 0.89458 \text{Log}(C_e) - 0.39385$$

Le coefficient de corrélation est  $R^2 = 0.82$  pour le Pb,  $R^2 = 0.84$  pour le Cu et enfin  $R^2 = 0.82$  pour le Fe.

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/n$ , et d'ordonnée à l'origine  $\text{Log}(K_F)$ . Elle nous a permis de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'isotherme de Freundlich à savoir la capacité de sorption de Freundlich  $K_F$  et le facteur de l'affinité de la surface avec le soluté  $n$ . Ils sont représentés dans le tableau (4.6) :

**Tableau 4.6:** Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly(AAm-co-AAc).

Métal	Paramètres de Freundlich	Poly(AAm-co-AAc)
Pb	$K_F(\text{mg/g})$	5.605
	$n$	1.507
	$R^2$	0.82
Cu	$K_F(\text{mg/g})$	6.877
	$n$	4.30
	$R^2$	0.84
Fe	$K_F(\text{mg/g})$	0.403
	$n$	1.117
	$R^2$	0.82

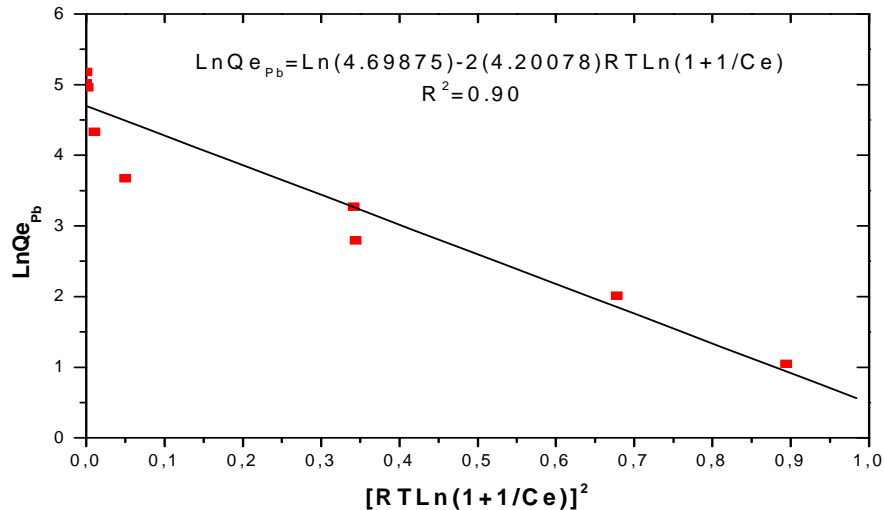
#### 4.6.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus générale que celle de Langmuir car elle ne suppose pas que la surface est homogène. Elle nous permet d'estimer la porosité caractéristique de notre polymère et l'énergie apparente d'adsorption.

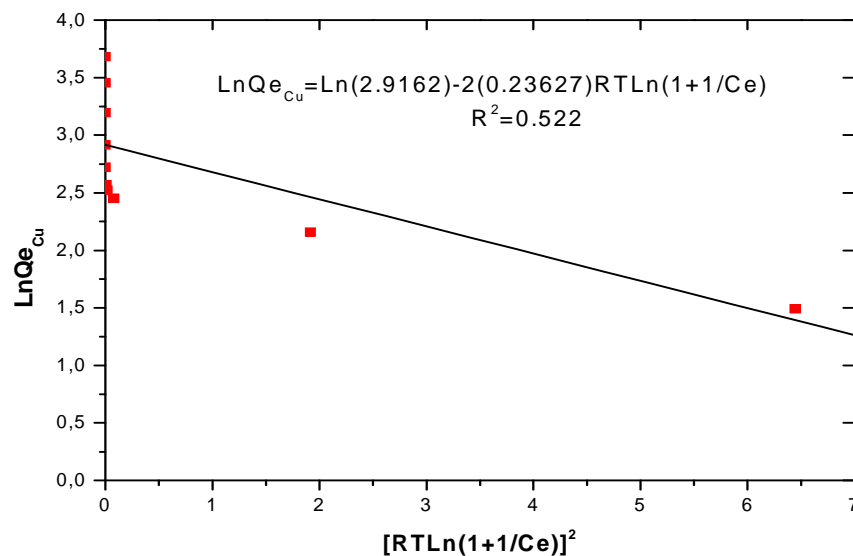
L'application de ce modèle nécessite la représentation graphique de  $\text{Ln}(Q_e)$  en fonction de  $\varepsilon^2$ . Où  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi exprimé par l'équation (2.14).

Les courbes linéaires pour l'adsorption des 3 métaux (Pb, Cu et Fe) sont représentées respectivement par les figures ((4.43), (4.44) et (4.45)).

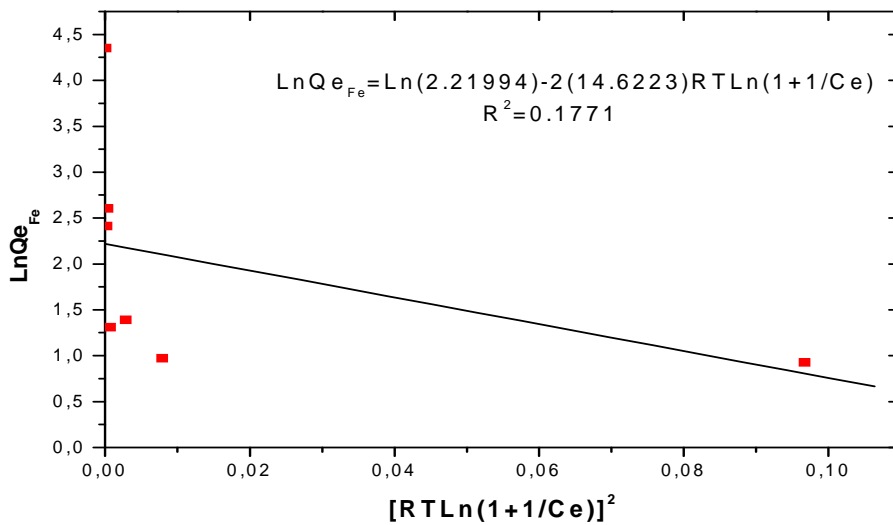
Les constantes de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) traduisant la capacité de saturation théorique  $Q_D$  (mg/g) et  $B_D$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) les constantes relatives à l'énergie d'adsorption ont été calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite respectivement. L'énergie apparente d'adsorption ( $E_D$ ) de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est calculée par la relation (2.15).



**Figure 4.43 :** Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc).



**Figure 4.44:** Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Cu par le poly(AAm-co-AAc).



**Figure 4.45:** Transformation linéaire de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du Fe par le poly(AAm-co-AAc).

Les équations de  $\text{Ln}(Q_e)$  en fonction de  $\epsilon^2$  pour le Pb, le Cu et Fe sont respectivement:

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(4.69875) - 2(4.20078) \text{RT} \ln(1+1/C_e)$$

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(2.9162) - 2(0.23627) \text{RTLn}(1+1/C_e)$$

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(2.21994) - 2(14.6223) \text{RTLn}(1+1/C_e)$$

Le coefficient de corrélation est de  $R^2 = 0.90$  pour le Pb,  $R^2 = 0.52$  pour le Cu et enfin  $R^2 = 0.18$  pour le Fe.



**Tableau 4.7:** Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour la modélisation de l'adsorption du Pb, Cu et Fe respectivement par le copolymère poly (AAm-co-AAc).

Métal	Paramètres de Dubinin-Radushkevich (D-R)	Poly(AAm-co-AAc)
Pb	$B_D(\text{mole}^2 \text{kJ}^{-2})$	4.200
	$Q_D(\text{mg/g})$	109.72
	$E_D(\text{kJmole}^{-1})$	0.34
	$R^2$	0.90
Cu	$B_D(\text{mole}^2 \text{kJ}^{-2})$	0.236
	$Q_D(\text{mg/g})$	18.46
	$E_D(\text{kJmole}^{-1})$	1.45
	$R^2$	0.52
Fe	$B_D(\text{mole}^2 \text{kJ}^{-2})$	14.62
	$Q_D(\text{mg/g})$	9.20
	$E_D(\text{kJmole}^{-1})$	0.18
	$R^2$	0.18

D'après les résultats donnés dans le tableau (4.7), on peut conclure que le modèle de Dubinin-Radushkevich est rejeté et ne peut être appliqué pour le cuivre et le fer, ceci est dû à leurs coefficients de corrélation qui sont très faibles ( $R^2$  de 0.52 et 0.18 respectivement).

Ces résultats, sont en accord avec ceux trouvés par Coskun et al (2006) [53] ; et Chen et al. (2008)[112] pour l'adsorption du Pb et du Cu par le chitosane.

#### Conclusion :

**Tableau 4.8 :** Comparaison des coefficients de régression ( $R^2$ ) pour les trois types d'isothermes.

Type d'isotherme	Coefficient de Régression( $R^2$ )		
	Plomb	Cuivre	Fer
Isotherme de Langmuir	0.96	0.81	0.71
Isotherme de Freundlich	0.82	0.84	0.82
Isotherme de Dubinin-Radushkevich	0.90	0.52	0.18

On remarque d'après le tableau (4.8), que parmi les isothermes d'adsorption testées, le Pb est aussi bien valorisé par l'isotherme de Langmuir que par celui de Dubinin-Radushkevich, cependant l'isotherme de Langmuir nous donne un meilleur ajustement de nos résultats avec un coefficient de corrélation de 0.96 ; ce résultat est en accord avec celui obtenu par A.Chen et al. (2008)[112] pour l'adsorption du Pb par le chitosane. Pour le cuivre et le fer c'est l'isotherme de Freundlich qui valorise au mieux nos résultats avec un coefficient de corrélation de 0.84 et 0.82 respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par O. Abdulrasaq et al. (2010) [111] pour l'adsorption de ces mêmes ions par l'écorce de noix de coco. Cependant pris dans l'ensemble (Pb, Cu et Fe) c'est le modèle de Langmuir qui est le plus représentatif car le  $R^2$  est compris entre 0.71 et 0.96, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Coskun et al. (2005)[4] et Xie et al (2007)[2].

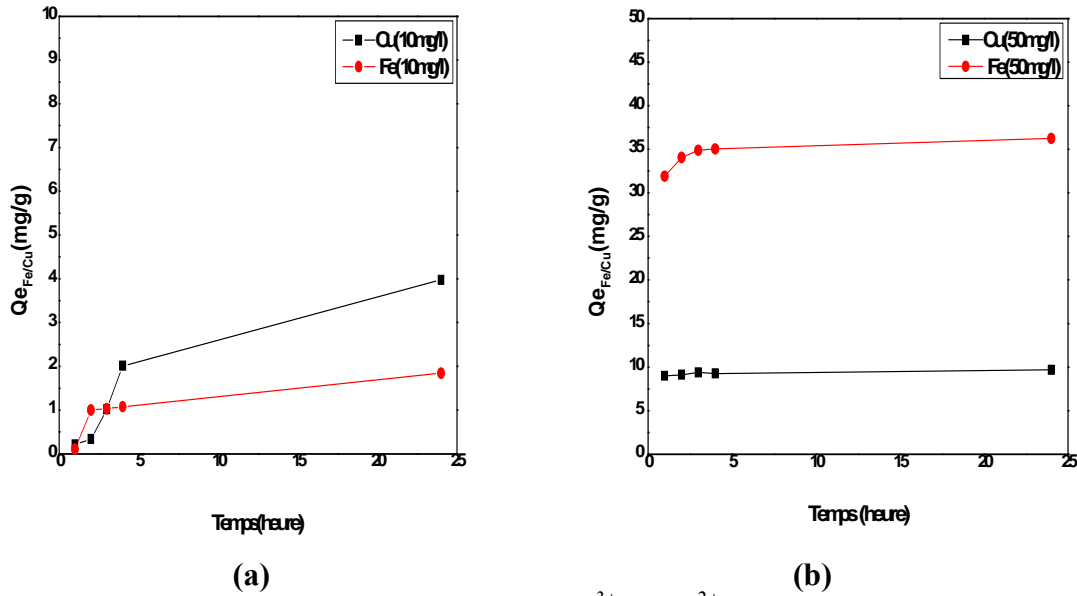
#### **4.7. Adsorption en système multi-composé (compétition)**

Les essais de fixation des ions métalliques en système multi-composé visent à évaluer l'effet de compétition sur l'adsorption. Pour cela, on doit comparer les isothermes d'adsorption en systèmes mono-composé, binaire et ternaire.

Les équilibres d'adsorption des ions en système binaire : Fe/Cu, Fe/Pb, Cu/Pb et système ternaire Pb/Cu/Fe, ont été étudiés en mélanges équi-concentrations de 10 et 50 mg/l respectivement.

Les résultats sont représentés sur les figures (4.46-4.49) :

## 4.7.1. Adsorption Fe/Cu



**Figure 4.46:** Adsorption compétitive des ions  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (a) : (concentration 10mg/l), (b) : (concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.

On remarque que le comportement en système multi-composé est différent de celui du mono-composé :

Pour le système binaire (Fe/Cu), pour une concentration de 10 mg/l (figure 4.46.a), on remarque d'après la courbe que l'adsorption du cuivre est plus importante que celle du fer « Cu>Fe ». Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par El-Hag Ali et al. (2003) [4]. Nous trouvons un taux d'adsorption du cuivre qui avoisine les 3.976 mg/g alors qu'il était de 14.10 mg/g en mono-composé à concentration initiale de 40 mg/g, et une adsorption de 1.84 mg/g pour le Fe, alors qu'il était de 1.25 mg/g en mono-élément.

On peut conclure dans ce cas, que la présence en même temps des deux ions à faible concentration (10 mg/l) n'a pratiquement aucun effet inhibiteur, vu le taux d'adsorption du cuivre et du fer comparé à celui obtenu en système mono-composé.

Dans le système binaire (Fe/Cu) à une concentration de 10 mg/l, l'adsorption suit cet ordre d'affinité ( $K_2$ ): Fe>Cu. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Chauhan et al. (2006) [1], Xie et al. (2007) [2], EL-Hag Ali et al. (2003) [12] et Üçer et al. (2006) [36] d'après les paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire. (voir tableau 4.9).

Pour une concentration en ions de 50 mg/l (figure 4.46.b) : L'adsorption du Cu diminue jusqu'aux environs de 9.68mg/g de rétention par apport à 14.10 mg/g pour le système mono-composé. Pour le Fe, on remarque une augmentation spectaculaire d'environ 36.23mg/g de rétention (tableau 4.10), ceci peut être expliqué soit par le fait que le pH du milieu est de 4 (pH choisi d'après la bibliographie [2] et [5]), donc il y a eu probablement phénomène de précipitation qui est dû aussi à la forte concentration (50 mg/l), ou bien à la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui a causé le phénomène de précipitation (alcalisation du milieu à fortes concentrations).

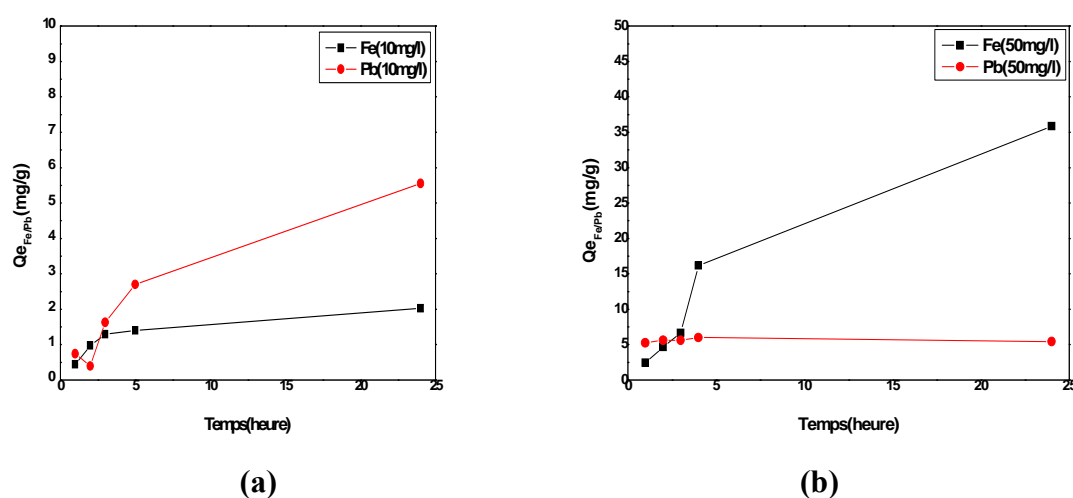
**Tableau 4.9:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 10mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(\text{mg/g})$	$K_2 (\text{g/mg.h})$	$R^2$
Cu	5.847	0.09	0.927
Fe	2.061	0.334	0.996

**Tableau 4.10:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 50mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(\text{mg/g})$	$K_2 (\text{g/mg.h})$	$R^2$
Cu	9.80	8.33	1
Fe	37.03	7.142	0.996

#### 4.7.2. Adsorption Fe/Pb



**Figure 4.47 :** Adsorption compétitive des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (a) : (concentration 10mg/l), (b) (concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.

Pour le système binaire Fe/Pb à la concentration de 10 (mg/l), d'après la courbe (figure 4.47.a), l'adsorption du plomb est plus importante que celle du fer « Pb>Fe ». On remarque une adsorption de 5.55 mg/g pour le Pb et une adsorption de 2.02 mg/g pour le Fe, alors qu'il était de (1.25 mg/g en mono-élément). Dans ce cas, nous pouvons conclure que la présence des deux ions au même temps provoque une baisse de la capacité d'adsorption du Pb et une légère augmentation de la capacité d'adsorption du Fe, comparé au système mono-composé. Ceci est dû probablement à la saturation des sites par les ions  $Fe^{3+}$ , ce qui est logique, vu la différence de valence des ions Fe et Pb respectivement de (3+) et (2+). Les ions  $Fe^{3+}$  sont plus attirés par les groupements carboxyliques du poly (AAM-co-AAc) que les ions  $Pb^{2+}$ . Un autre paramètre doit être pris aussi en considération, et c'est le pH. En effet, dans cette étude le pH choisi est de 4 (les ions  $Pb^{2+}$  voient leur capacité d'adsorption diminuer aux bas pH).

Donc, dans le système binaire (Fe/Pb), l'affinité d'adsorption ( $K_2$ ) suit cet ordre : Fe>Pb les ions  $Fe^{3+}$  se fixent plus rapidement que ceux de  $Pb^{2+}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Arris. (2008) [87].

Pour la concentration de 50 mg/l (figure 4.47.b) : L'adsorption du plomb par le poly(AAM-co-AAc) est de 5.54 mg/g en système binaire (~ 43 mg/g en système mono composé). Pour le fer, on observe une adsorption de 35.84 mg/g qui serait due à un effet de précipitation. Donc, nous pouvons conclure que la présence des deux ions a un effet d'inhibition sur la fixation du Pb, car à cette concentration (50mg/l) le Fe fait précipiter le Pb. En ce qui concerne l'affinité ( $K_2$ ) elle suit cet ordre : Fe>Pb.

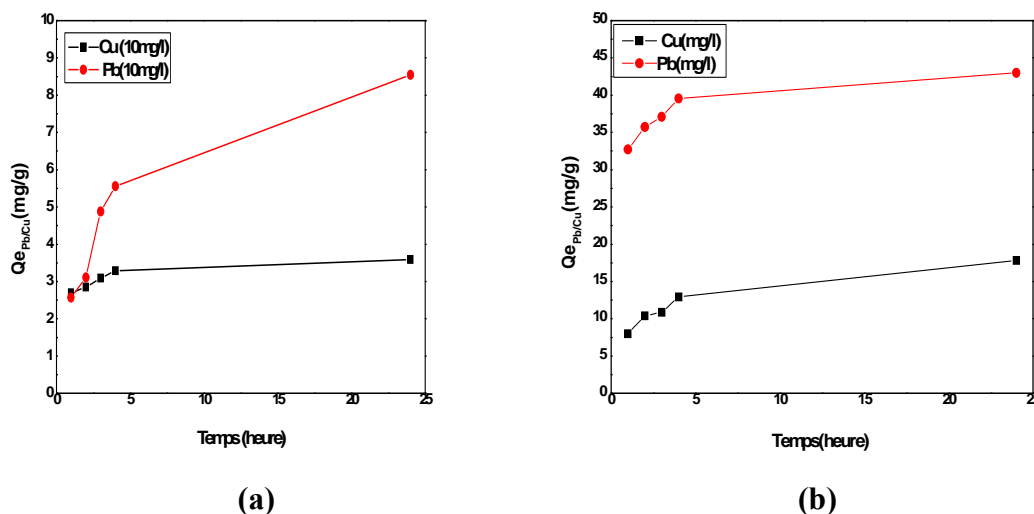
**Tableau 4.11:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $Fe^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 10mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(mg/g)$	$K_2 (g/mg.h)$	$R^2$
Fe	2.298	0.321	0.994
Pb	8	0.095	0.993

**Tableau 4.12:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $Fe^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 50mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(mg/g)$	$K_2 (g/mg.h)$	$R^2$
Fe	5.434	0.270	0.993
Pb	90.90	0.027	0.997

## 4.7.3. Adsorption Cu/Pb



**Figure 4.48:** Adsorption compétitive des ions  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) (a) : (concentration 10mg/l), (b) (concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.

Pour la concentration de 10 (mg/l) (figure 4.48.a), on remarque un taux d'adsorption pour le plomb de 8.54 mg/g alors qu'il était de (43 mg/g en mono composé à une concentration de 50 mg/l) et 3.58 mg/g pour le cuivre, alors qu'il était de (14.10 mg/g en mono élément à une concentration de 40mg/l). On peut conclure que dans ce cas la présence des ions  $Pb^{2+}$  favorise la fixation des ions  $Cu^{2+}$  et vis versa, ceci est dû probablement à la similitude des charges des deux ions qui sont de (+2) donc ils ont à peu près les mêmes chances d'être liés aux charges négatives du groupement carboxyliques du polymère, surtout à basse (faible) concentration.

Pour le système binaire (Cu/Pb), pour la concentration de 50 mg/l (figure 4.48.b), l'adsorption du Pb est de 42.98 mg/g en système binaire par rapport à (43 mg/g en système mono composé à une concentration de 50 mg/l), Pour le Cu, on remarque une rétention de 17.82 mg/g par rapport à (14.10 mg/g pour le système mono composé à une concentration de 40mg/l), donc on n'observe pas une grande différence de la capacité d'adsorption des deux ions en système binaire avec celui en mono composé. En finalité, on peut dire que la présence des deux ions n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption vis-à-vis de l'un ou de l'autre. En ce qui concerne l'affinité, elle suit cet ordre  $Pb > Cu$  d'après les paramètres cinétiques du

modèle pseudo- second- orde, ces résultats sont en accords avec ceux trouvés par Wang et al. (2008) [24], Terdkiatburana et al (2008) [47] et Arris .(2008) [87] qui ont montré que la capacité d'adsorption du poly(AAm-co-AAc) pour le  $Pb^{2+}$  est beaucoup plus importante que pour celle du  $Cu^{2+}$ .

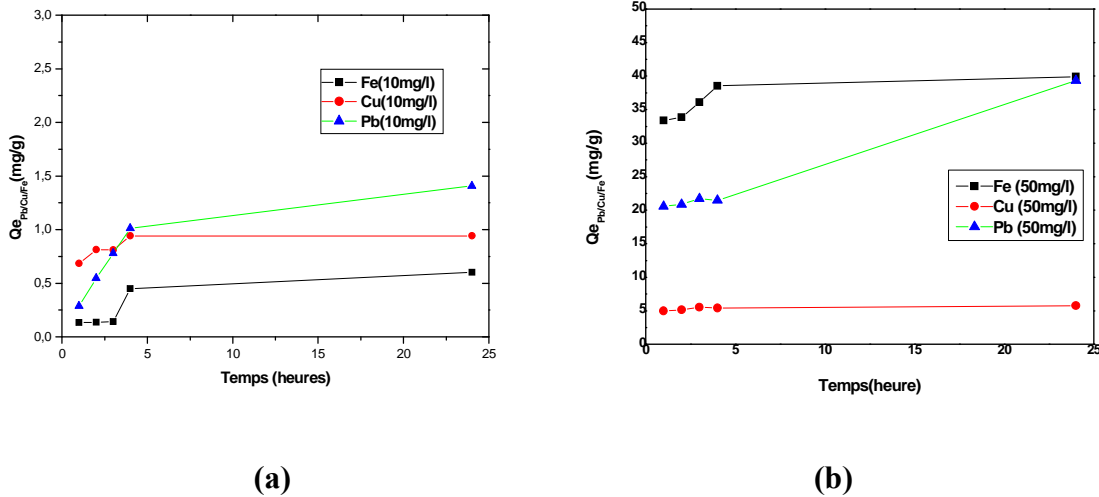
**Tableau 4.13:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 10mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(mg/g)$	$K_2 (g/mg.h)$	$R^2$
Cu	3.663	2.083	0.999
Pb	9.803	3.450	0.982

**Tableau 4.14:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) en système binaire à une concentration de 50mg/l.

Elément	$Q_{eq2}(mg/g)$	$K_2 (g/mg.h)$	$R^2$
Cu	19.230	0.553	0.998
Pb	45.45	2.2	0.999

4.7.4. Adsorption (Fe/Cu/Pb)



**Figure 4.49 :** Adsorption compétitive des ions  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) a :(concentration 10mg/l), b :(concentration 50mg/l), à température ambiante, sous agitation à 120 tr/min.

Pour la concentration de 10 mg/l (figure 4.49.a) : L'adsorption du Pb par le poly(AAm-co-AAc) est de 1.40 mg/g, du Cu de 0.94 mg/g et du Fe de 0.60 mg/g en système ternaire, donc la capacité d'adsorption suit l'ordre de Pb>Cu>Fe. On remarque aussi une baisse spectaculaire de la capacité d'adsorption Pb et du cuivre par le polymère en ce système ternaire. En ce qui concerne l'affinité, elle suit cet ordre Cu>Pb >Fe d'après les paramètres cinétiques du modèle pseudo-second -ordre.

Pour la concentration de 50 mg/l (figure 4.49.b), la capacité d'adsorption du Pb est de 39.33 mg/g, du Cu de 5.76 mg/g et du Fe de 39.90 mg/g, sûrement dû au phénomène de précipitation. En système ternaire, la capacité d'adsorption suit l'ordre de Pb>Fe>Cu. En ce qui concerne l'affinité, elle suit cet ordre Cu>Fe >Pb d'après les paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre.

**Tableau 4.15 :** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) à une concentration de 10mg/l en système ternaire.

Element	Q <sub>eq2</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg.h)	R <sup>2</sup>
Pb	1.631	0.275	0.992
Cu	0.956	2.91	0.999
Fe	0.746	0.18	0.943

**Tableau 4.16 :** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) à une concentration de 50mg/l en système ternaire.

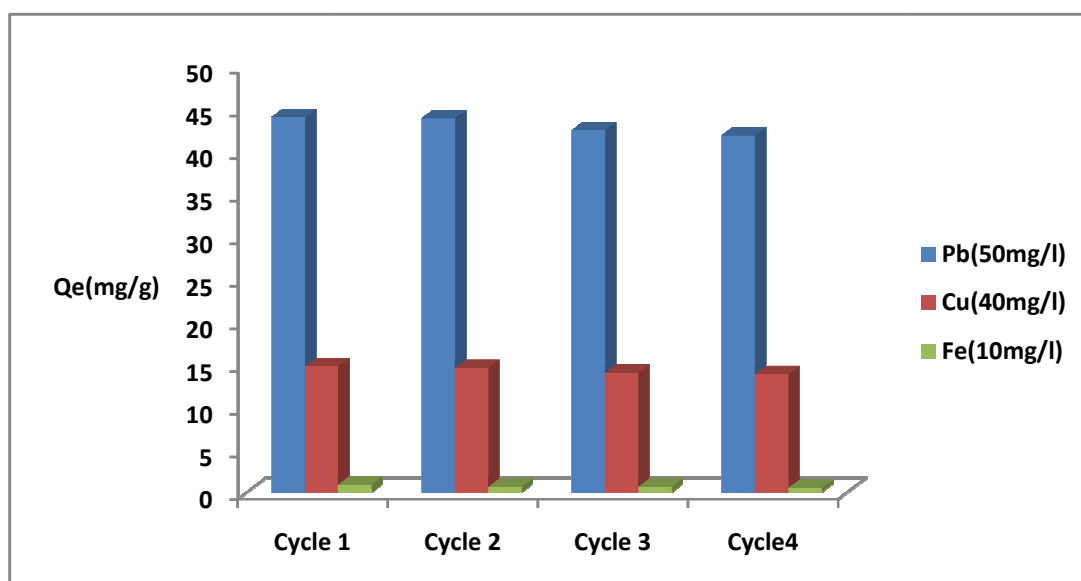
Elément	Q <sub>eq2</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg.h)	R <sup>2</sup>
Pb	43.47	0.404	0.987
Cu	5.847	4.621	1
Fe	41.66	3.44	0.999

#### 4.8. Réutilisation (rentabilité économique)

La propriété importante du poly(AAm-co-AAc) est sa réutilisabilité pendant plusieurs cycles, ce qui est économiquement rentable, surtout à grande échelle.

Les résultats sont reportés sur la figure (4.50) :





**Figure 4.50:** Capacité d'adsorption du Pb, Cu et Fe par le poly(acrylamide-co-acide acrylique) au long des cycles.

D'après cet histogramme, la capacité d'adsorption du poly(AAm-co-AAc) reste presque intacte jusqu'au 4<sup>ème</sup> cycle d'utilisation, ce qui est déjà très rentable du point de vue économique. On remarque une baisse de la capacité de rétention au 4<sup>ème</sup> cycle par rapport au premier cycle de (- 4.28%) pour le Pb, de (- 2.32%) pour le Cu et de (-5.82%) pour le Fe.

**Tableau 4.17:** Taux de rétention (%) des métaux suivant les cycles d'adsorption.

	Cycle1	Cycle2	Cycle3	Cycle4
Pb	88.04	87.76	84.96	83.76
Cu	37.00	36.5	35.05	34.675
Fe	8,8613	6,503	6,585	3,0325

## **5.CONCLUSION**

## 5. Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la synthèse d'un matériau qui permet l'élimination de métaux lourds à savoir : le plomb (II), le cuivre (II) et le fer (III) présents en quantité importante dans les effluents industriels et ce par le phénomène d'adsorption.

L'adsorbant synthétisé est composé de deux monomères : l'acrylamide et l'acide acrylique (produits bon marché) polymérisés sous rayonnement Gamma.

L'aptitude de ce matériau à adsorber les ions considérés a fait l'objet d'une étude exhaustive sous tous les aspects.

La caractérisation physico-chimique a montré qu'il est très bien réticulé avec un taux de gel de 98%. Il présente aussi un taux de gonflement qui atteint les 3000 % à pH 8 et les 41 % à pH 3. Par ailleurs, la diffusion de l'eau distillée dans notre polymère est de nature non Fickienne.

L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que notre adsorbant présente une surface assez lisse et poreuse. Les analyses EDX et EDXRF ont confirmé l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  par l'adsorbant.

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR a permis de déterminer les différents groupements fonctionnels, susceptibles d'interagir avec les ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Elle nous a permis de conclure que la nature électrostatique de la liaison avec ces derniers ne peut être possible qu'avec le groupement carboxylique de l'acide acrylique.

Le pH influe différemment sur l'adsorption de tel ou tel métal. En effet, le maximum d'adsorption du poly (AAM-co-AAc) a été obtenu à pH=5 pour le Pb avec un taux de rétention de 88.61%, à pH=6 pour le cuivre avec un taux de rétention de 39.59% et à pH=2.5 pour le Fe avec un taux de rétention de 37.61%.

La température a un effet sur la capacité d'adsorption des ions métalliques par le poly (AAM-co-AAc). En effet, on remarque qu'aux basses températures, la capacité d'adsorption est faible puis elle augmente au fur et à mesure que la température s'élève. Elle atteint 84.5% à 40°C pour le plomb, 39.72% à 50°C pour le cuivre et 79.2% à 50°C pour le fer. Donc la réaction est endothermique.

La faible étendue de la granulométrie testée [0.1 - >0.6mm], n'introduit pas d'effet observable sur l'adsorption du Pb, Cu et Fe dans nos conditions expérimentales.

La cinétique d'adsorption des 3 métaux sur le poly (AAM-co-AAc) est régie par un modèle de type pseudo- second-ordre.

La détermination de la quantité maximale de Pb, Cu et Fe adsorbés en fonction de leurs concentrations initiales respectives dans la solution, lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type I.

- L'application du modèle d'adsorption de Langmuir nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques suivants :

La quantité maximale théorique adsorbée ( $Q_{max}$ ) est de : 169.49, 32.78 et 15.19 mg/g pour le Pb, le Cu et le Fe respectivement. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus expérimentalement, ce qui montre que le modèle de Langmuir est un modèle qui représente bien nos résultats.

La valeur du facteur adimensionnel de séparation  $R_L$  montre que le poly(AAm-co-AAc) présente une affinité pour les 3 éléments, et peut donc être utilisé pour leur élimination.

- L'application du modèle d'adsorption de Freundlich nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques suivants :

La capacité d'adsorption de Freundlich ( $K_F$ ) est de 5.60, 6.87 et 0.40 mg/g pour le Pb, le Cu et le Fe respectivement.

L'intensité d'adsorption ( $n$ ) est de 1.50, 4.30 et 1.11 pour le Pb, le Cu et le Fe respectivement.

- Le modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich n'est pas applicable pour le cuivre et le fer.

Chacun des 3 modèles étudiés, nous a permis de calculer un paramètre, cependant en se basant sur le coefficient de corrélation des différents modèles, c'est le modèle de Langmuir qui est le plus approprié pour le Pb. Pour le Cu et le Fe c'est celui de Freundlich qui représente le mieux nos résultats.

L'effet de compétition entre les trois éléments montre qu'en système binaire avec présence du Fe, ce dernier provoque une baisse de la capacité d'adsorption de l'élément accompagnateur (Pb ou Cu) en se fixant plus rapidement et ce aux basses concentrations. Ceci est dû à la différence de valence entre Fe(III) d'une part, et Pb(II), Cu(II) d'autre part. Aux fortes concentrations, on remarque que Fe fait précipiter l'autre élément ; il est donc souvent utilisé pour la co-précipitation.

Dans le système binaire (Pb/Cu), la co-présence des deux ions n'a aucun effet inhibiteur sur la capacité d'adsorption, car ils ont les mêmes chances d'être fixés (la même valence)

En système ternaire, l'adsorption suit l'ordre suivant : Pb>Cu>Fe

Afin de rentabiliser le procédé, l'adsorbant est récupéré au moins 4 fois sans pratiquement perdre sa capacité d'adsorption pour les trois éléments testés. C'est un point très important, surtout si on envisage d'utiliser notre adsorbant à l'échelle industrielle.

Nous pouvons donc conclure cette étude en avançant que le poly(acrylamide-co-acide acrylique) est un très bon candidat pour l'adsorption des métaux lourds des effluents industriels et ce à grande échelle, vu sa capacité de régénération au moins quadruple.

En perspective, il serait intéressant d'améliorer la capacité d'adsorption de notre poly(AAm-co-AAc) en synthétisant le même polymère mais poreux et ce afin d'augmenter sa capacité d'adsorption.

## **6.BIBLIOGRAPHIE**

## 6. Bibliographie

- [1] G.S. Chauhan, B. Singh, R.K. Sharma, M. Verma, S. Chauhan Jaswal, R. Sharma, (2006). *Use of biopolymers and acrylamide-based hydrogels for sorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Cr^{6+}$  ions from their aqueous solutions*. Desalination, Vol. 197: 75-81.
- [2] J. Xie, X. Liu, J. Liang, (2007). *Absorbency and adsorption of poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106: 1606-1613.
- [3] D. Solpan, M. Torun, O. Guven, (2008). *The usability of (sodium alginate/acrylamide). semi-interpenetrating polymer networks on removal of some textile dyes*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108: 3787-3795.
- [4] R. Coskun, C. Soykan, M. Saçak, (2005). *Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly (ethylene terephthalate )-g-itaconic acid/acrylamide fiber*. Reactive and Functional Polymers, Vol. 66: 599-608.
- [5] H. Kasgos, S. Ozgumus, M. Orbay, (2003). *Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal heavy metal ions*. Polymer, Vol.44: 1785-1793.
- [6] D.Solpan, S. Duran, D. Saraydin, O. Guven, (2003). *Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 66: 117-127.
- [7] D. Kim, K. Park, (2004). *Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly (acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks*. Polymer, Vol.45: 189-196.
- [8] O. Moradi, M. Aghaie, K. Zare Monajjemi, H. Aghaie, (2009). *The study of adsorption characteristics  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions onto PHEMA and P(MMA-HAMA) surfaces from aqueous single solution*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 170: 673-679.
- [9] H. Omidian, J. G. Rocca, K. Park, (2005). *Advances in superporous hydrogels*. Journal of Controlled Release, Vol. 102: 3-12.
- [10] L. Raj, G.S. Chauhan, (2010). *Uranyl ions uptake on poly (AAc/AAm)-cl-N,N-MBAAm hydrogel*. Polymer Bulletin, Vol. 64: 363-374.
- [11] S. Francis, D. Mitra, B.R. Dhanawade, L. Vershney, S. Sabharwal, (2009). *Gamma radiation synthesis of rapid swelling superporous polyacrylamide hydrogels*. Radiation Physics and Chemistry Vol. 78: 951-953.
- [12] A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A. Abd El Rehim, E.A. Hegazy, (2003). *Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution*. European Polymer Journal, Vol. 39: 2337-2344.
- [13] P. Akkas Kavakli, O. Guven, (2004). *Removal of concentrated heavy metals ions from aqueous solutions using polymers with enriched amidoxime groups*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93: 1705-1710.

- [14] B.L. Rivas, A. Pooley, C. Munoz, L. Leiton, (2010). *Heavy metal ions removal through poly (acrylamide-co-methacrylic acid) resin*. *Polymere Bulletin*, Vol. 64: 41-52.
- [15] I. Usun, F. Guzel, (2000). *Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents*. *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 24 : 291-297.
- [16] B. Singh, G.S. Chauhan, S.S. Bhatt, K. Kumar, (2006). *Metal ion sorption and swelling studies of Psyllium and acrylic acid based hydrogels*. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 64 : 50-56.
- [17] A. Tadeu Paulino, L. Brizola Santos, J. Nozaki, (2008). *Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Fe^{3+}$  from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent*. *Reactive and functional polymers*, Vol. 68 (2): 634-642.
- [18] A. Jha, S. Agrawal, A. Mishra, J. Prai, (2001). *Synthesis, characterization and Flocculation efficiency of poly (acrylamide-co-acrylic acid) in tannery waste-water*. *Iranian Polymer Journal*, Vol. 10 (2): 85-90.
- [19] R.K. Pai, J.B.S. Ng, S. Pillai, L. Bergstrom, N. Hedin, (2009). *Temperature –induced formation of strong gels of acrylamide-based polyelectrolytes*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 337: 46-53.
- [20] G.S. Chauhan, A. Kumar, (2008). *A study in the uranyl ions uptake on acrylic acid and acrylamide copolymeric hydrogels*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.110 (6): 3795-3803.
- [21] M. Taleb Ahmed, T. Chaabane, S. Taha, R. Maachi, (2008). *Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaia*. *Desalination*, Vol. 221: 277-283.
- [22] L. Masaro, X.X. Zhu, (1999). *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*. *Prog. polym. Scien*, Vol. 24 :731-775.
- [23] S. Chen, M. Zommodi, A. Fritz, S. Wang, A. Huttermann, (2004). *Hydrogel modified uptake of salt ions and calcium in populus euphratica under saline condition*. *Trees*, Vol. 18 (2): 175-183.
- [24] S. Wang, T. Terdkiatburana , M.O. Tadé, (2008). *Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems*. *Separation and Purification Technology*, Vol. 62 (1): 64-70.
- [25] D. Solpan, O. Guven, (2005). *Adsorption of uranyl ions into poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels prepared by gamma irradiation*. *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, Vol. 42 : 485-949.
- [26] S. Francis, M. Kumar, L. Varshney, (2004). *Radiation synthesis of superabsorbent poly (acrylic acid)-carageenan hydrogels*. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 69: 481-486.



- [27] H.V. Chavda, C.N. Patel, (2010). *Preparation and characterization of swellable polymer-based superporous hydrogel composite of poly(acrylamide-co-acrylic acid)*. Trends Biomater. Artif. Organs, Vol. 24 (1):83-89.
- [28] E. Jabbari, S. Nozari, (2000). *Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by gamma radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution*. European Polymer Journal, Vol. 36: 2685-2692.
- [29] D. Solpan, Z. Kolge, (2006). *Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 75: 120-128.
- [30] H. Furukawa, (2000). *Effect of varying preparing-concentration on the equilibrium swelling of polyacrylamide gels*. Journal of Molecular Structure, Vol. 554: 11-19.
- [31] S.K. De, N.R. Aluru, (2002). *Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels : models, experiments, and simulation*. Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 11 (05):280-289.
- [32] N.A. Peppas, S.L. Wright, (1996). *Solute diffusion in poly (vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks*. Macromolecules, Vol. 29: 8798-8804.
- [33] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, (2006). *The removal of Uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 296: 434-441.
- [34] S. Francis, L. Varshney, K. Tirumalesh, (2006). *Studies on radiation synthesis of polyethyleneimine/acrylamide hydrogels*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 75 (7): 747-754.
- [35] S. Oren, T. Çaykara, O. Kantoglu, O. Guven, (2000). *Effect of pH, ionic strength, and temperature on uranyl ion adsorption by poly(N-vinyl 2-pyrrolidone-g-tartaric acid) hydrogels*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.78: 2219-2226.
- [36] A. Üçer, A. Uyanik, Ş.F. Aygün, (2006). *Adsorption of Cu (II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilised activated carbon* . Separation and Purification Technology, Vol. 47 (3): 113-118.
- [37] R. Inam, T. Çaykara, O. Kantoglu, (2003). *Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly (acrylamide-g-ethylethanediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 208: 400-404.
- [38] S.E. Park, Y.C. Nho, H.I. Kim, (2004). *Preparation of (polyethylene glycol methacrylate-co-acrylic acid) hydrogels by radiation and their physical properties*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 69: 221-227.

- [39] A. M. Dessouki, E.S.A. Hegazy, N.B. El-Assy, H.A. El-Boohy (1986). *Radiation – induced graft polymerization of acrylamide : reverse osmosis properties of polyethylene-g-poly (acrylamide) membrane*. Radiation Physics and Chemistry Vol. 27 (2) : 431-436.
- [40] Les métaux. <http://www.environnement.ccip.fr/Thematique/Air/Entreprises-comment-reduire-vos-emissions-atmospheriques/Les-metaux/Definition-Les-metaux>. Consulté en 04/2010.
- [41] J. Nita, M. Iorgulescu, M.F. Spiroiu, M. Ghiurea, C. Petcu, O. Cinteza, (2007). *The adsorption of heavy metals ions on porous calcium alginate microparticles*. Analele Universitatii din Bucuresti Chimie, anul XVI (serie noua) Vol. 1 : 59-67.
- [42] Spectrométrie d'absorption atomique. Méthodes spectrométriques d'analyses et de caractérisation. Centre SPIN Ecole des mines Sainte - Etienne. Génie des procédés. [www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specatom.pdf](http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specatom.pdf) spectrométrie d'absorption atomique. Consulté en 02/2010.
- [43] H. Xia, Y. Zhang, J. Peng, Y. Fang, Z. Gu, (2006). *Preparation of silver-poly (acrylamide-co-methacrylic acid) composite microspheres with patterned surface structure*. Colloid Polymer Science Vol. 284: 1221-1228.
- [44] E. Karadag, D. Saraydin, O. Guven, (1997). *Cationic dye Adsorption by acrylamide /itaconic acid hydrogels in aqueous solutions*. Polymers for advanced Technologies Vol. 8: 574-578.
- [45] B. Tasdelen, N. Kayaman-Apohan, O. Guven, B.M. Baysal. (2004). *pH-thermoreversible hydrogels. I. Syntheses and characterization of poly (N-isopropylacrylamide/maleic acid) copolymeric hydrogels*. Radiation Physics and Chemistry Vol. 69: 303-310.
- [46] Y. Shen, X. Zhang, Jianjun Lu, A. Zhang, K. Chen, X. Li, (2009). *Effect of chemical composition on properties of pH-responsive poly(acrylamide-co-acrylic acid) microgels prepared by inverse microemulsion polymerization*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 350 (1-3): 87-90
- [47] T. Terdkiatburana, S. Wang, M.O. Tadé, (2008). *Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon*. Chemical Engineering Journal, Vol. 139 (3): 437-444.
- [48] M.M Abou-Mesalam, M.M Mostefa, M.M. Abdel-Aziz, I.M. El-Naggar. (2005). *Chemical studies on the Retention of some Heavy Metals from simulated Waste water using polymeric Species Impregnated Inorganic Ion Exchanger*. Arab journal of Nuclear Sciences and Applications, Vol. 38 (3): 54-62.
- [49] J.W. Kim, K.S. Kim, S. Hee Kim, J. Sik Na, (2007). *Investigation of treatment of biomedical wastewater with a chitosan adsorbent*, Advances in chitin science-Vol.X

- [50] W. Li, (2004). *Synthesis and characterization of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) copolymer hydrogel based binding phase for the diffusive gradient in thin films (DGT) Technique*. These de PhD; Université Griffith, Australie.
- [51] B. Voleskya, J. Weber, J.M. Park. (2003). *Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column*. Water Research Vol. 37: 297-306
- [52] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, G. Matejka, (1994). *Adsorption des métaux lourds (Cu,Zn,Cd et Pb) par des sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, température et de la composition du sédiment*. Revue des sciences de l'eau, Vol.7 : 343-365.
- [53] R. Coskun, C. Soykan, M. Sacak, (2006). *Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber*. J. Separation and Purification Technology, Vol. 49 (2): 107-114.
- [54] Traitement de potabilisation des eaux de surface, Adsorption sur charbon actif conf 2006/62.Eau de Paris (Société anonyme de gestion des eaux de Paris). [step.ipgp.fr/.../adsorption\\_sur\\_charbon\\_actif.pdf](http://step.ipgp.fr/.../adsorption_sur_charbon_actif.pdf). Consulté en 03/2010.
- [55] P.A. M'leyeh, E. Srasra, A. Cheref, (2002). *Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis)*. Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002): 533-546.
- [56] A.I. Babatunde, O.K. Abiola, O.A. Osideko, O.T. Oyelola, (2009). *Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by bamboo root biomass*. African Journal of Biotechnology Vol. 8 (14): 3364-3368.
- [57] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, (2003). *Biosorption of heavy metals* Res.J.Chem.Environ. Vol.7 (4): 71-79.
- [58] A.S. Aly, H.H. Sokker, A. Hashem, A. Hebeish, (2005). *Preparation of cellulosic membrane containing pyrrolidone moiety via radiation induced grafting and its application in wastewater Treatment*, American Journal of Applied Sciences Vol. 2 (2): 508-513.
- [59] G. Popescu, L. Pasăre, (2006). *Séparation des métaux lourds existants dans les eaux usées*. Analele Universităţii Nii din Bucuresti – Chimie, Anul XV (serie nouă), Vol. 2 : 7-14.
- [60] C. Srisa-ard, (2002). *Removal of heavy metals from waste water by adsorption using chitosan*. Thèse de magister en Engineering et Engineering Environmental, Université de Technologie de Suranaree, Thaïlande.
- [61] M. Kessoum, V. Caqueret, O. Chedeville, B. Cagnon, S. Bostyn, C. Porte, (2008). *Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif*. <http://www.univ-orleans.fr/icoa/communications/com2009/kessoum.pdf>. Consulté en 05/2010.
- [62] Les Métaux Lourds dans l'Eau Potable Polluant, Issue XVI. [www.danamark.com](http://www.danamark.com). Consulté en 03/2010.

- [63] O. Hossein, R. Jose. G, Park Kinam .(2006) .*Elastic, Superporous Hydrogel Hybrids of Polyacrylamide and Sodium Alginate* .Macromolecular Bioscience .DOI: 10.1002/mabi.200600062
- [64] J.F Fiset, J.F. Blais , R.Ben cheikh, R.Dayal Tyagi.(2000).*Revue dur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur sciure et les écorces de bois*. Revue des sciences de l'eau, Vol.13(3) :325-349.
- [65] M. Keddou, (2008). *Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane*. Thèse de magister Université de Boumerdés.
- [66] J.P. Mercier, E. Maréchal, (1996). 13. *Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations* *Traité des matériaux* ,448 p.
- [67] E.Clervil. (2004) .*Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux*. Mémoire online. Diplôme d'ingénieur Civil, Université Quisqueya. <http://www.memoireonline.com>. Consulté en 04/2010.
- [68] L.Youcef, S. Achour. (2006).*Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimiques et d'adsorption*. Courrier du Savoir (07):59-65, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie.
- [69] L'adsorption. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>. Consulté en 05/ 2010.
- [70] J. Osnick, (2009). *Etude du potentiel d'utilisation des résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption des effluents pollués*. Thèse de Doctorat. Science de l'environnement industriel et urbain, Université de l'INSA- Lyon. <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2009/joseph/these.pdf>. Consulté en 05/2010.
- [71] J.M .Wasikiewicz, N. Nagasawa, M. Tamada, H. Mitomo, F.Yoshii.(2005). *Adsorption of métal ions by carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. (B236): 617-623.
- [72] F.Ayari, E. Srasra, M.Trabelsi-Ayadi.(2004). *Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée*. Journal de Physique IV. France 122: 229-234.
- [73] A.Belounis, L.Khadraoui . (2010). *Biosorption du Plomb et du Mercure par une biomasse morte et vivante de Rhodococcus erythropolis*. Master en Biologie Spécialité : Biotechnologie Microbienne. Université de Boumerdes.
- [74] D.G. Kinniburgh, (1986). *General purpose adsorption isotherms*. Environmental science and Technology, 20 (9): 895-904.
- [75] B.Y.M Bueno, M.L. Torem, F.Molina, L.M.S de Mesquita.(2008). *Biosorption of lead (II) and copper (II) by R.opacus*, Equilibrium and Kinetic studies. Minerals Engineering Vol.21 (1): 65-75.

- [76] M. Benavente .(2008). *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies*. Licentiate Thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [77] Adsorption. <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/j2730/adsorption-aspects-theoriques.html>. Consulté mai 2010.
- [78] S. Rouif, (2005) Modification des polymères par irradiation : Radiogreffage et hydrogels, fixation et libération contrôlée de substances. IONISOS. <http://www.ionisos.com>. Consulté en 02/2010.
- [79] Cuivre. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>. Consulté en 07/2010.
- [80] Fer. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fer>. Consulté en 07/2010.
- [81] Fer. <http://www.vulgaris-medical.com/encyclopedie/fer-1894.html>. Consulté en 07/2010.
- [82] L. Gharbi Tarchouna, (2008). *Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen*. Thèse de doctorat. Université de Toulon -Var.
- [83] OMNIC : Logiciel OMNIC. Thermo-Election-corporation, version 7.3 (1992-2006).
- [84] F. Birbaum, (2000). *Mesure du coefficient de diffusion des solvants des encres dans le polystyrène au moyen d'un injecteur pour phase solide APS* .Diplôme d'ingénieur, école d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg, département de chimie.
- [85] R.Schmuhl, H.M. Krieg, K. Keizer, (2001). *Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies*. Water SA Vol. 27 (1):1-7.
- [86] F. Perche, (2004). *Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments*. DEA en polymères fonctionnels, Université de Rouen, France.
- [87] S. Arris, (2008). *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine.
- [88] J.F. Blais, S. Dufresene, G. Mercier, (1999). *Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels*. Revue des sciences de l'eau Vol. 12 (4): 687-711.
- [89] J.F. Fiset, J.F. Blais, R. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, (2000). *Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois*. Revue des Sciences de l'eau, Vol. 13 (3) : 325-349.
- [90] M. Mezaguer, (2010). *Séparation d'un lixiviat uranifère sur une biomasse de type : Pleurotus mutilus*. Mémoire de magister. École Nationale Polytechnique d'Alger.
- [91] P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, (1997). *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents Etat de l'art*. Edition Tec & Doc Lavoisier Paris, 134p.

- [92] B. Bueno, M. Torem, L. Molina, F. Mesquita, (2007). *Biosorption of lead (II) and copper (II) by R.opacus*: Equilibrium and kinetic studies. Minerals Engineering Vol.21: 65-75.
- [93] M. Ghaouch, (1998). *Détermination des métaux lourds dans les eaux usées, épuration par des polymères d'origines naturelles et test sur végétaux*. Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies. Institut National de Recherche Agronomique.
- [94] Degremont. (1978). *Mémento technique de l'eau*, Edition Tec & Doc Lavoisier, Paris.1904p.
- [95] R.Vilagines.(2000). *Eau environnement et santé publique: Introduction à l'hydrologie*, Edition Tec & Doc Lavoisier, Paris.198p
- [96] B.R. Berikbolov, P.G. Kayukov, L.S. Vyatchennikova, (2004). *Radiochemical characterization of groundwater in Kazakhstan uranium province* , prediction of influence of uranium ISL well fields on of a co-ordinated research project (1996-2000). IAEA-TECDOC-1419.
- [97] F. Nussbaum (2008). *Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote*. Diplôme en technologie du vivant. Haute école spécialisé de Suisse occidentale. 149 p.
- [98] A.Ben Ghnaya , G. Charles, J. Ben Hamida, M. Branchard, (2006). *Phytoremédiation : apport de la sélection in vitro pour l'obtention de Colza (Brassica napus L.) tolérant aux métaux toxiques*. Geo-Eco-Trop, Vol. 30 (2) : 69-86.
- [99] F. Aouchiche, L. Benazzouk, (2009). *Synthèse d'un matériau polymérique adsorbant de métaux lourds par greffage radio induit*, Thèse d'ingénieur en génie-chimique et cryogénie (USTHB).
- [100] A.Tassist(2003). *Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Mémoire de Magister. École Nationale de Polytechnique d'Alger
- [101] F. Boukhelifi, A. Benslimane, S. Qabil, S. A. Bencheikh, (2001). *Étude de l'adsorption compétitive des métaux lourds sur la chitine brute : Application aux eaux usées d'une industrie chimique = Compétitive adsorption of heavy metals on raw chitin: Applied on chemical industrial waste water*. La tribune de l'eau. Vol. 54 (611) : 37-43.
- [102] Acrylamide. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Acrylamide>. Consulté 04/2010.
- [103] Acide acrylique. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_acrylique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_acrylique). Consulté 04/2010.
- [104] Les métaux. <http://www.environnement.ccip.fr/Thematique/Air/Entreprises-comment-reduire-vos-emissions-atmospheriques/Les-metaux/Definition-Les-metaux>. Consulté en 03/2010
- [105] Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. <http://vertigo.revues.org/2171>. Consulté en 10/2010.

- [106] Adsorption. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-structure-macroscopique-article-AdsorptionEnvironnement.html>. Consulté en 05/2010.
- [107] V. Rocher, (2008). *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique*. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [108] **Spectrométrie de fluorescence X**. <http://www.lrmh.fr/lrmh/html/principefluo.htm>. Consulté en 10/2010.
- [109] M. Barkat (2010). *Etude et caractérisation de matériaux poreux. Valorisation par adsorption de l'Uranium, du chrome, du strontium et du cadmium*. Thèse de Doctorat, (USTHB).
- [110] J.C. Igwe, A.A. Abia, (2007). *Equilibrium sorption isotherm of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk*. Electronic Journal of Biotechnology, Vol.10 (4):536-548.
- [111] O. O. Abdulrasaq, O.G. Basiru. (2010). *Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from mono-component simulated waste effluent by adsorption on coconut husk*. African Journal of Environmental Science and Technology Vol. 4(6):382-387.
- [112] A.Chen, S.Liu, C.Y. Chen, C.Y.Chen. (2008). *Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin*. Journal of Hazardous Materials Vol.154 :184–191.
- [113] Journal officiel de la république algérienne N° 26. Décret exécutive n°06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

## **7.ANNEXE**



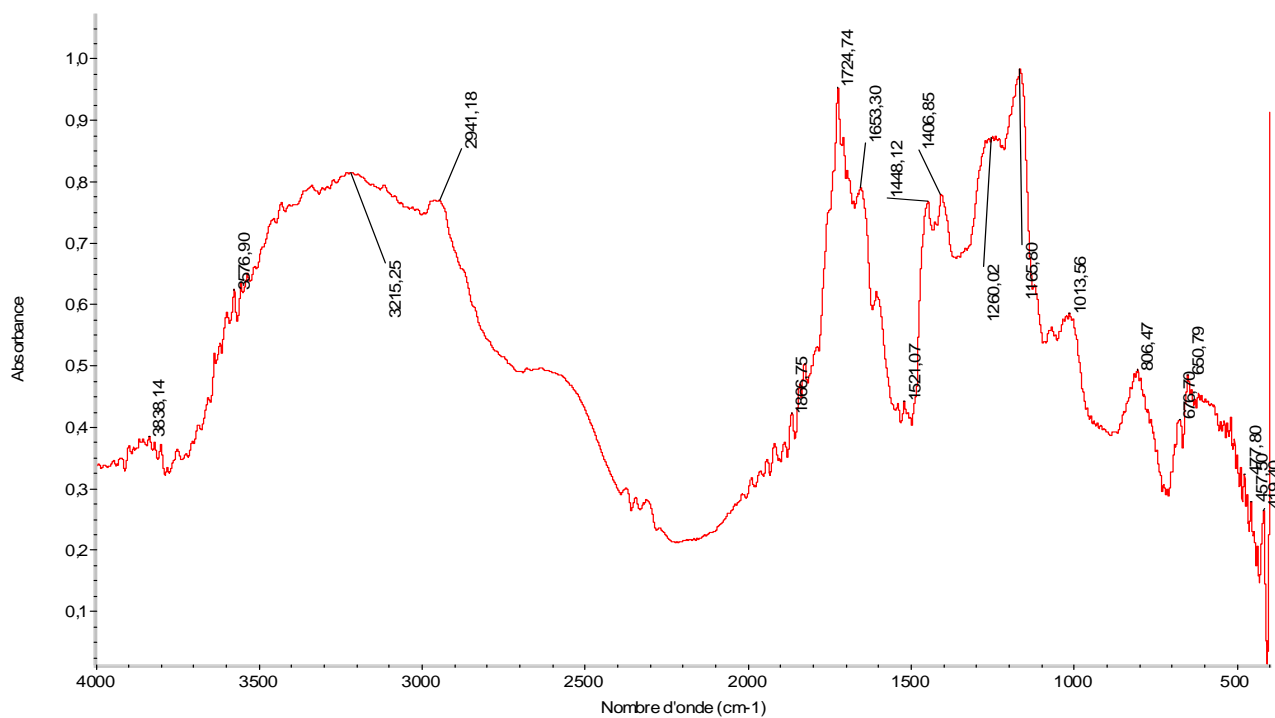


Figure 1: Spectre infra- rouge poly (acrylamide-co-acide acrylique)

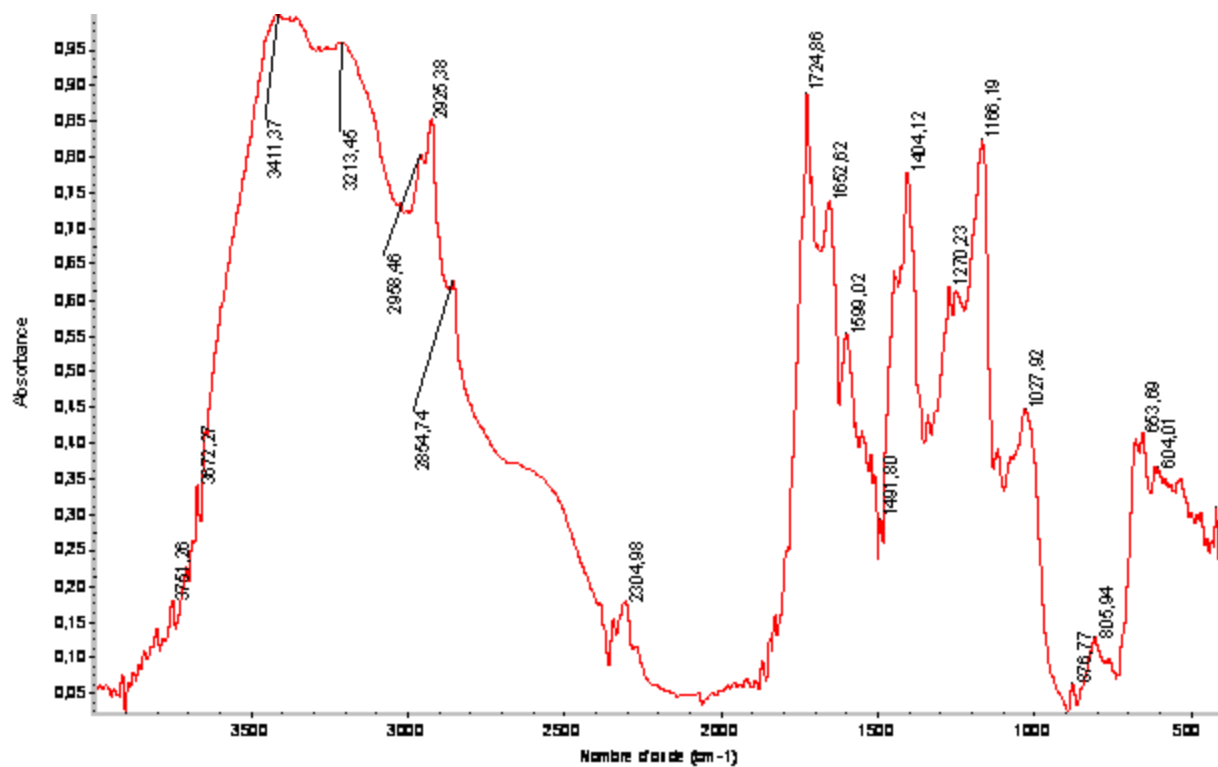


Figure 2 : Spectre infra- rouge poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Fe

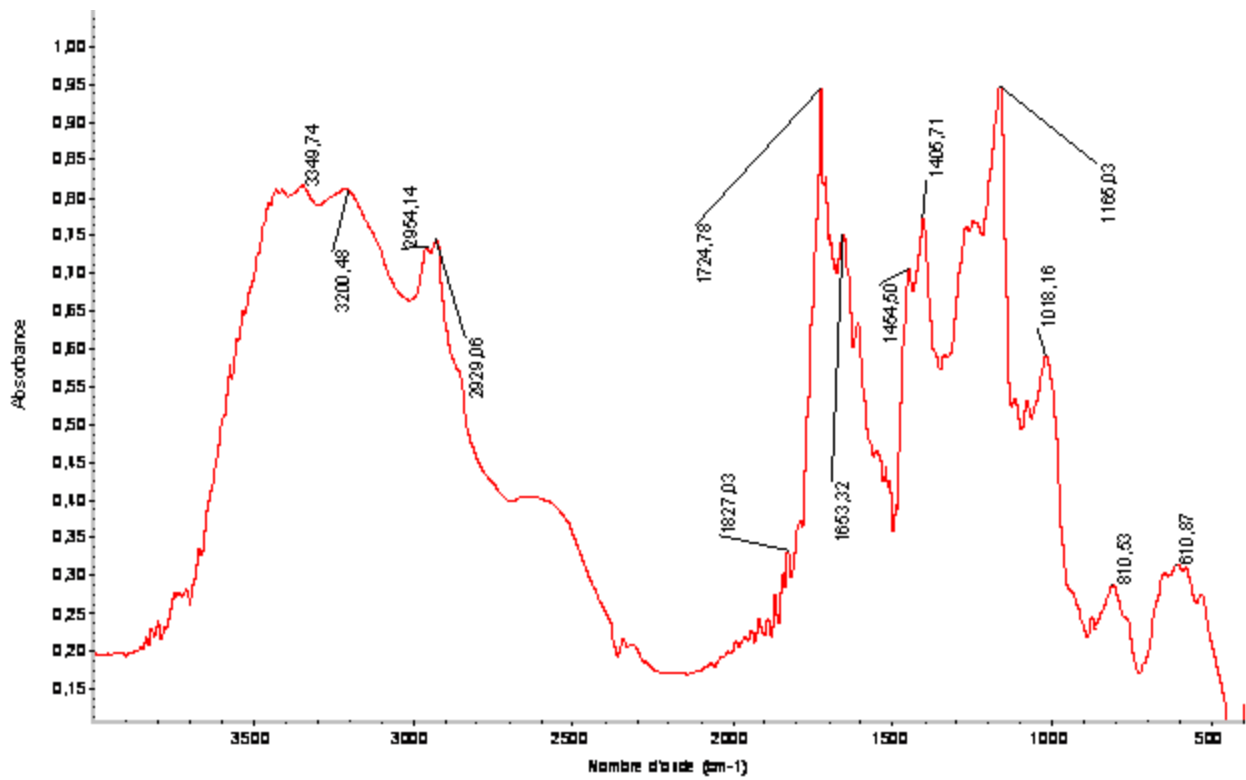


Figure 3: Spectre infra-rouge poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Cu

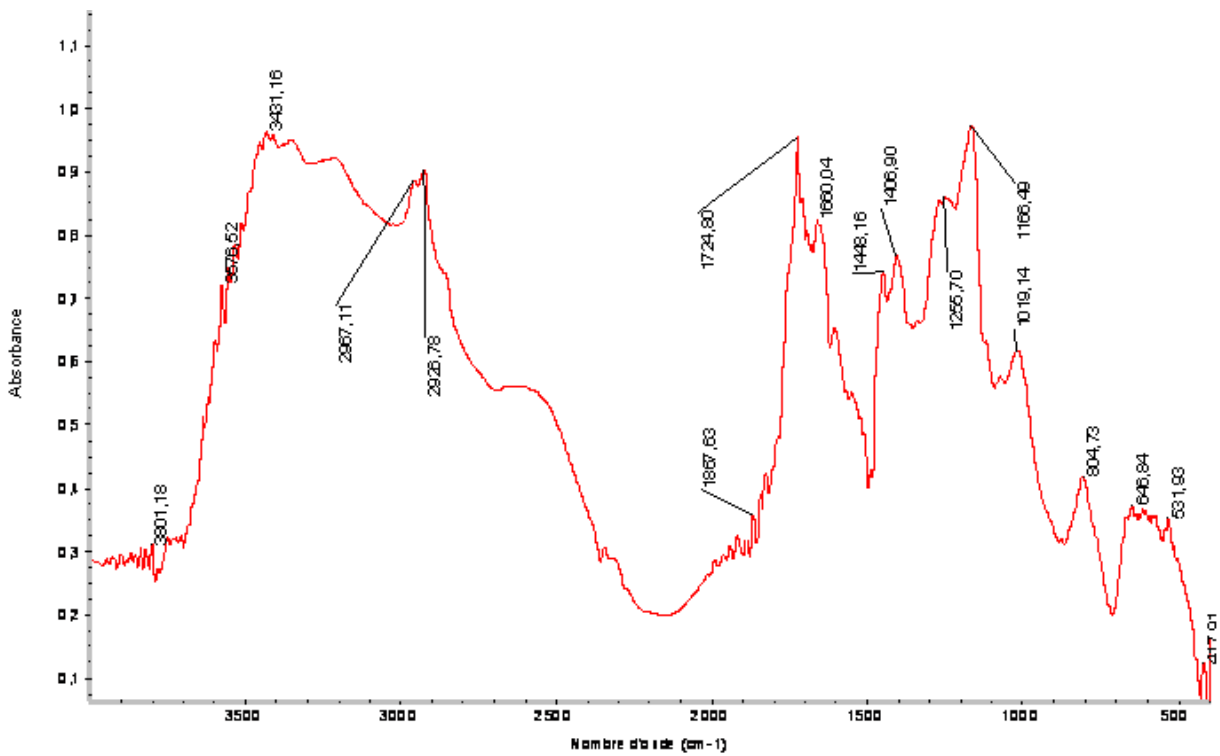


Figure 4: Spectre infra-rouge poly (acrylamide-co-acide acrylique)-Pb

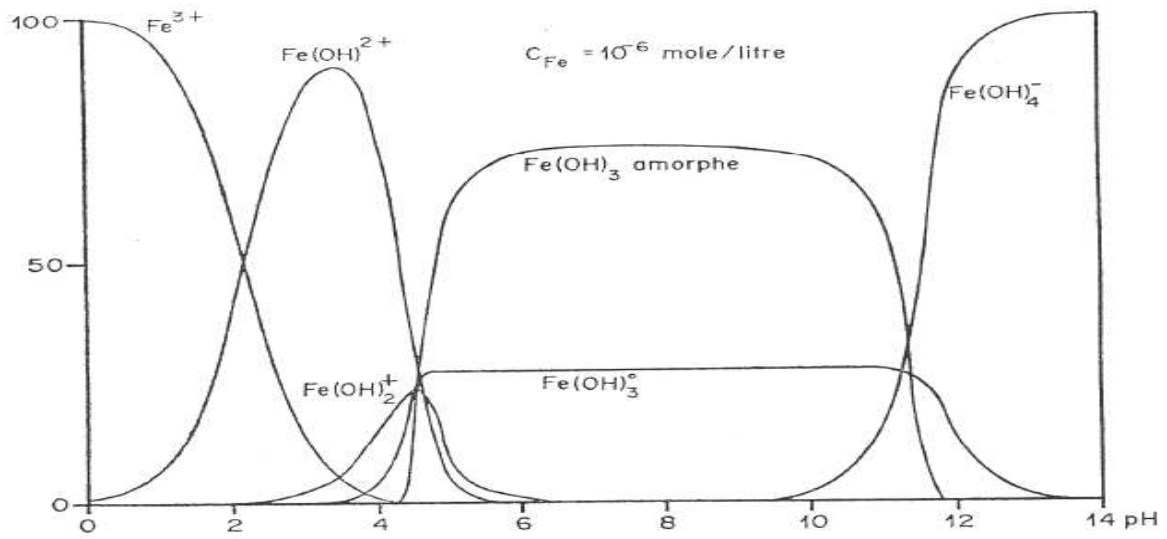


Figure 5 : Domaine d'existence en fonction du pH des ions ferriques en équilibre avec l'hydroxyde  $Fe(OH)_3$  amorphe.

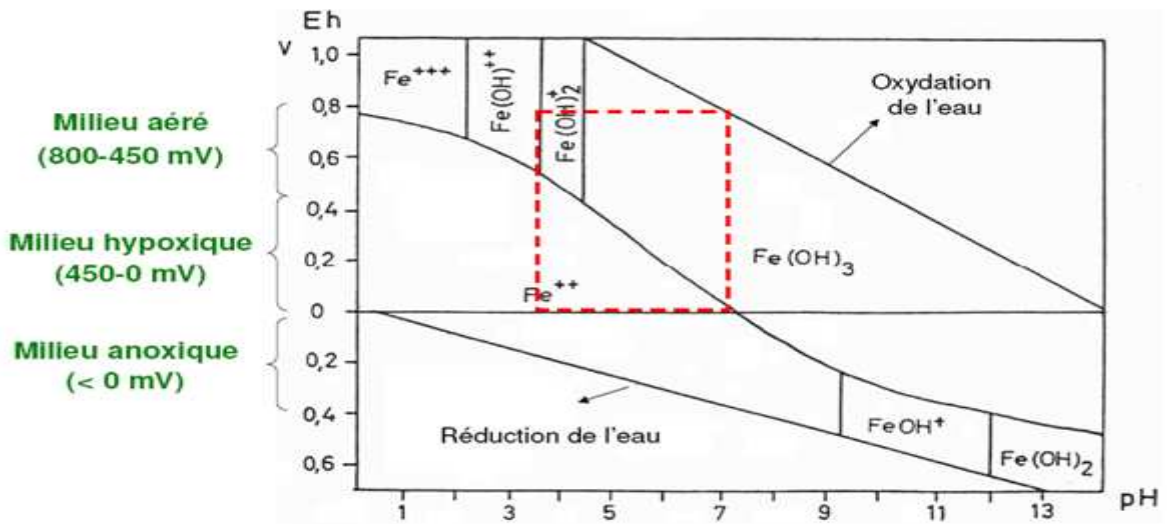


Figure 6: Diagramme de spéciation des formes de fer.

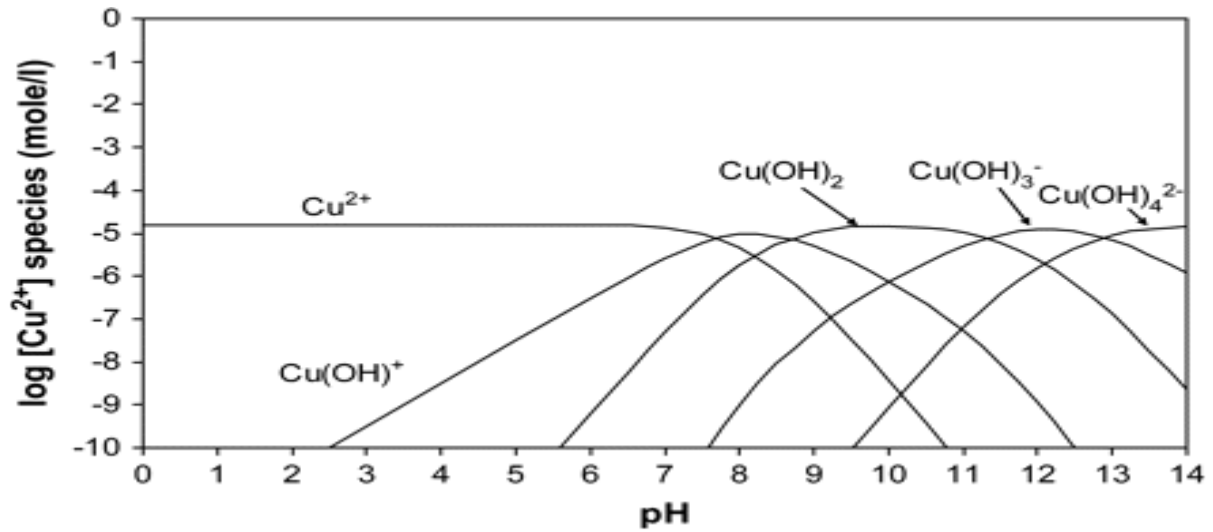


Figure 7 : spéciation du cuivre pour les complexes hydroxo théorique dans l'eau pure pour une concentration en cuivre total de 1 mg / l.

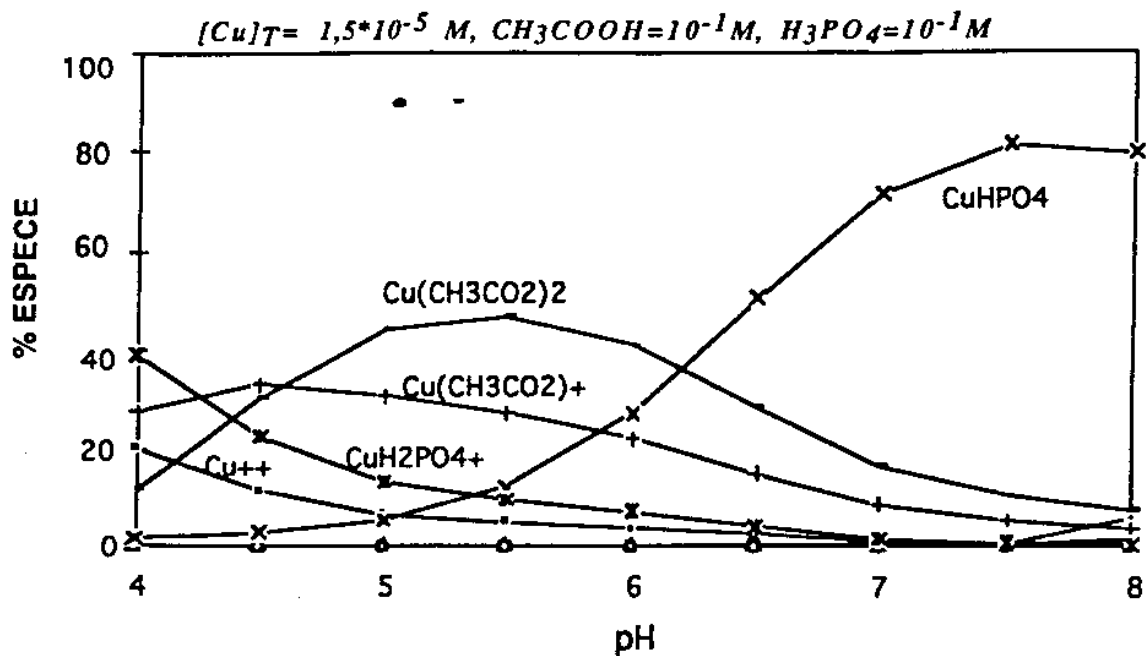


Figure 8 : Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH.

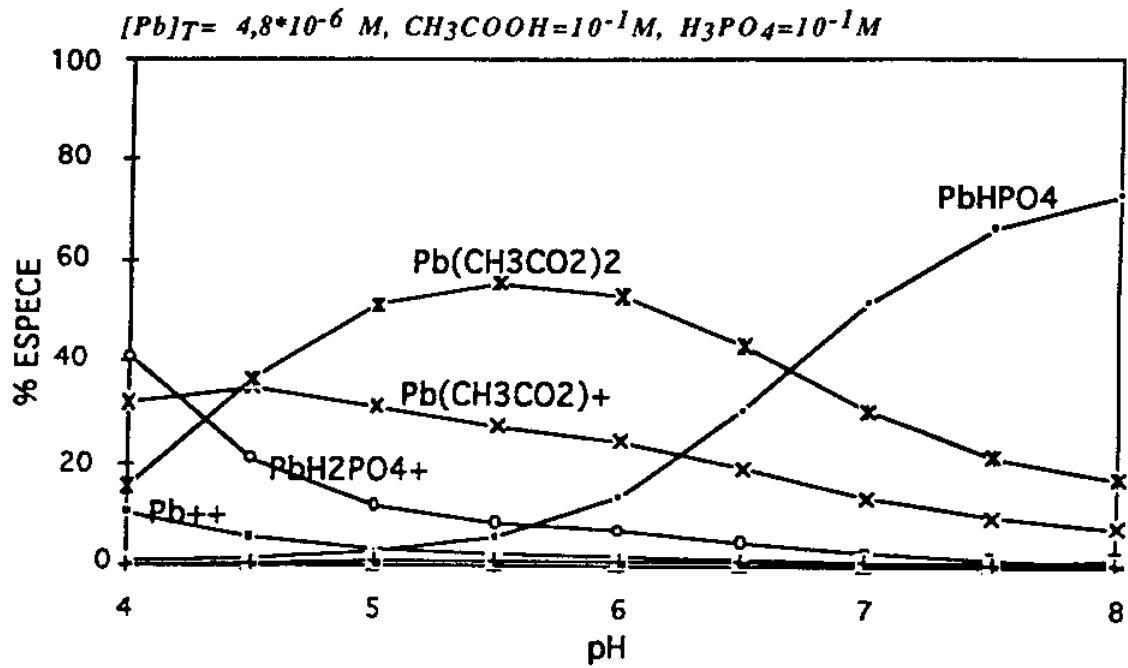


Figure 9 : Diagramme de spéciation du plomb en fonction du pH.

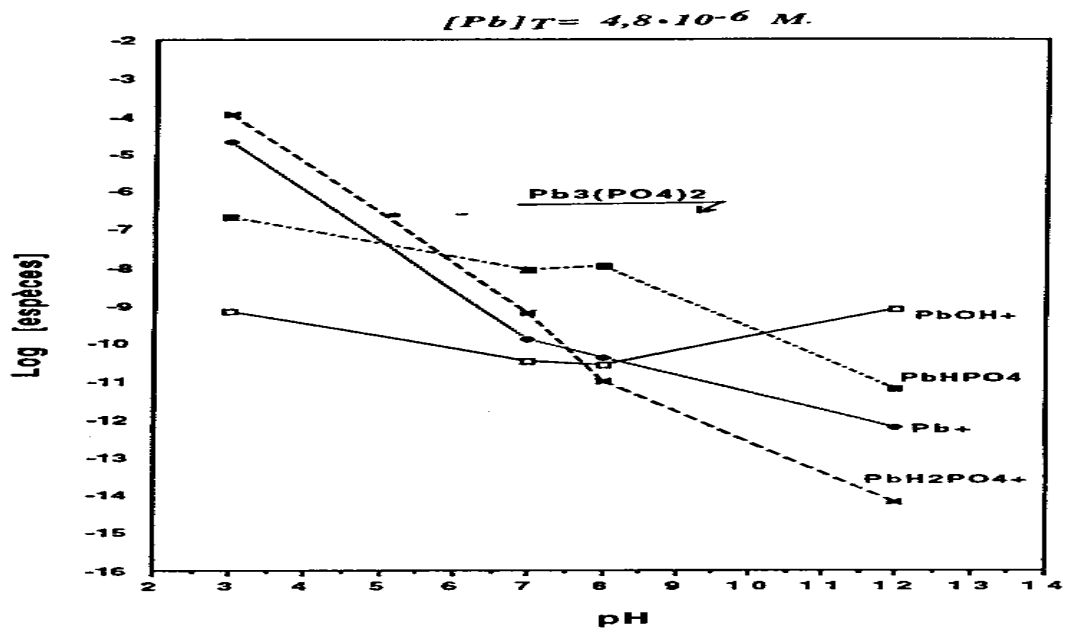


Figure 10 : Diagramme de solubilité de complexes du plomb.

Tableau 1 : Différents pics et leurs liaisons caractéristiques (FTIR)

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )
Alcane	CH <sub>x</sub> <i>stretching</i>	2950-2850
	CH <sub>x</sub> <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH <sub>x</sub> <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> <3 <sup>aire</sup> <Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO <sup>-</sup> <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO <sup>-</sup> <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> >Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> <Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> )
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO <sub>2</sub>	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485