

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

Etude et application de la rétention des micropolluants par un matériau pour un traitement d'effluents aqueux

Présentée par :

- Melle: Asma Berrouane

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Présidente
Examinateur
Examinatrice
Encadrante

Ayet Molkheir
KAID M'hamed
ZAOUI Fatiha.
S. Miloudi

MCA Université UMTS
Pr Université UMTS
Pr Université UMTS
MCB Université UMTS

Année universitaire : 2022/2023

Année universitaire 2021/2022

DÉDICACES

Avec mes plus profonds sentiments de gratitude, je dédie ce travail :

**A mes chers parents, sans eux je ne pourrais pas être qui je suis, en reconnaissance de leurs efforts, de leur amour et de leurs encouragements à tous moments, surtout durant
Mes études et ma recherche.**

A mes sœurs et mon soutien dans cette vie, Nour ElHouda, Abdelkader et Ben Amer, et surtout à mon cher frère Souhaib, pour tous ses efforts et sa patience.

**Chère Allam Fatima Zahra, pour son soutien moral et son aide, merci
D'être là pour moi.**

**A tous mes amis, surtout (Malika, chaima, khawla ,Membarka,aziz)
A tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail
De proche et de loin.**

ASMA

Remerciement

Le plus grand remerciement va a Elllah, le tout puissant de nous avoir accordées
la santé et le

Courage pour accomplir ce modeste travail.

Un grand merci à mon encadreur : M^{me}Miloudi Safia

Pour tous ses efforts, son aide , sa compréhension et sa patience merci d'être
la pour nous Mme

Je remercie aussi :

Les membres du jury : : Pr Ayet Molkheir qui me ferait l'honneur d'accepter d'être
présidence et Mme le Pr Zaoui Fatiha et Mr le Pr Kaid M'hamed d'examiner ce manuscrit
et a Tous les employés du service SM sans exceptio

Liste des tableaux

TABLEAU.I. 1:ETSDE CERTAINS M7TAUX LOURDSSUR LA SANTE	13
TABLEAU.I. 2:PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CUIVRE	14
TABLEAU.I. 3: PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU ZINC.....	16
TABLEAU.I. 4: PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU SN	18
Tableau.II. 1:Quelques types des pins et leurs caractéristiques.....	27
TABLEAU.II. 2: CARACTERISTIQUE DU PIN D’ALEP	28
Tableau.IV. 1: Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage (EPS).....	36
TABLEAU.IV. 2 : EVOLUTION DE LA MASSE DE MATERIAU SORBANT AU COURS DU SECHAGE (PIN D’EL BAYADH EPS).....	36
TABLEAU.IV. 3: BANDES CARACTERISTIQUES DE LA RESINE NATURELLE (EPS) EN IR	37
TABLEAU.IV. 4:BANDES CARACTERISTIQUES DE LA RESINE NATURELLE (EPB) EN IR	38
TABLEAU.IV. 5: BANDES CARACTERISTIQUES DE L’ECORCE DE PIN-ZN EN IR	39
TABLEAU.IV. 6: BANDES CARACTERISTIQUES DE L’ECORCE DE PIN-SN(II) DANS $SnCl_2$ EN IR.....	40
TABLEAU.IV. 7 : BANDES CARACTERISTIQUES DE L’ECORCE DE PIN-CU EN IR	41
TABLEAU.IV. 8: BANDES CARACTERISTIQUES D’ECORCE DE PIN-SN DANS $SnCl_2$ EN IR(EPB)	42
TABLEAU.IV. 9: BANDES CARACTERISTIQUES L’ECORCE DE PIN EPB-CU DANS $CuSO_4$ EN IR	43
TABLEAU.IV. 10: BANDES CARACTERISTIQUES L’ECORCE DE PIN EPB-CU DANS $CuSO_4$ EN IR	44
<i>Tableau. IV. 1: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption EPB.....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau. IV.12: Détermination des paramètres de etude thermodynamiqueEPB.....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau. IV.13: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption EPS.....</i>	<i>66</i>
Tableau. IV.14: Détermination des paramètres de etude thermodynamique EPS.....	70

Liste des figures

FIGURE I.1: REPARTITION DE PIN D'ALEP DANS LE MONDE	7
FIGURE II.1: REPARTITION DE PIN D'ALEP DANS LE MONDE1	26
Figure.III. 1: Type d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC.....	30
FIGURE. IV. 1: STRUCTURE DEVELOPPEE DU COMPLEXANT ASSENEZ (II)	34
FIGURE. IV. 2: COURBE D'ETALONNAGE DE Cu^{+2} DANS $CuSO_4$	34
FIGURE. IV. 3: COURBE D'ETALONNAGE DU Zn^{+2} DANS LA SOLUTION DE $ZnSO_4$	35
FIGURE. IV. 4: COURBE D'ETALONNAGE DU Sn^{+2} DANS LA SOLUTION DE $SnCl_2$	35
FIGURE.IV. 5: SPECTRE IR DE LA RESINE NATURELLE (ECORCE DE PIN DE SAIDA):	37
FIGURE. IV. 6: BANDES D'ABSORPTIONS CARACTERISTIQUES DE LA RESINE NATURELLE (EPB)	38
FIGURE.IV. 7: SPECTRE IR DE L'ECORCE DE PIN (EPS)- Zn^{2+}	39
FIGURE. IV. 8: SPECTRE IR DE L'ECORCE DE PIN (EPS)- $Sn(II)$ DANS $SnCl_2$	40
FIGURE. IV. 9: SPECTRE IR DE L'ECORCE DE PIN EPS $Cu(II)$ DANS $CuSO_4$	41
FIGURE. IV. 10: SPECTRE IR D'ECORCE DE PIN- Sn DANS $SnCl_2$	42
FIGURE. IV. 11: SPECTRE IR D'EPB- Cu DANS $CuSO_4$	43
FIGURE. IV. 12: SPECTRE IR D'ECORCE DE PIN B- Zn DANS $ZnSO_4$	44
FIGURE. IV. 13: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.....	45
FIGURE. IV. 14: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.	45
FIGURE. IV. 15: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Zn^{+2} DANS LE SULFATE DE ZINC PAR L'ECORCE DE PIN	46
FIGURE. IV. 16: EFFET DE MASSE DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.....	46
FIGURE. IV. 17: EFFET DE MASSE DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.....	47
FIGURE. IV. 18: EFFET DE MASSE DU Zn^{+2} DANS LE SULFATE DE ZINC PAR L'ECORCE DE PIN.....	47
FIGURE. IV. 19: EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LA RETENTION DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.....	48
FIGURE. IV. 20: ISOTHERME DE SORPTION DE Cu^{2+} DANS $CuSO_4$	48
FIGURE. IV. 21: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Cu^{+2} DANS $CuSO_4$	49
FIGURE. IV. 22: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Cu^{+2} DANS $CuSO_4$	49
FIGURE. IV. 23: EFFET DE CONCENTRATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	49
FIGURE. IV. 24: ISOTHERME DE SORPTION DE Sn^{2+} DANS $SnCl_2$	50
FIGURE. IV. 25: EFFET DE CONCENTRATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	50
FIGURE. IV. 26: ISOTHERME DE SORPTION DE Sn^{2+} DANS $SnCl_2$	51
FIGURE. IV. 27: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Sn^{+2} DANS $SnCl_2$	51
FIGURE. IV. 28: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Sn^{+2} DANS $SnCl_2$	51
FIGURE.IV. 29: EFFET DE CONCENTRATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	52

Liste des figures

FIGURE.IV. 30: ISOTHERME DE SORPTION DE Zn^{2+} DANS $ZnSO_4$	52
FIGURE. IV. 31: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Zn^{+2} DANS $ZnSO_4$	53
FIGURE. IV. 32: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Zn^{+2} DANS $ZnSO_4$	53
FIGURE.IV. 33: EFFET DE PH DU Cu^{2+} DANS LE CUIVRE DE SULFATE PAR L'ECORCE DE PIN	54
FIGURE. IV. 34: EFFET DE PH DU Sn^{2+} DANS LE CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.....	54
FIGURE. IV. 35: EFFET DE PH DU Zn^{2+} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.....	55
FIGURE. IV. 36: EFFET DE TEMPERATURE DU Cu^{2+} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN	55
FIGURE. IV. 37: EVOLUTION DE $LN K_D$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE.....	56
FIGURE. IV. 38: EFFET DE TEMPERATURE DU Sn^{+2} DANS LE PAR L'ECORCE DE PIN	56
FIGURE. IV. 39: : EVOLUTION DE $LN K_D$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE.....	56
FIGURE. IV. 40: EFFET DE TEMPERATURE DU Zn^{+2} DANS LE PAR L'ECORCE DE PIN	57
FIGURE. IV. 41: EVOLUTION DE $LN K_D$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE.....	57
FIGURE. IV. 42: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.	58
FIGURE. IV. 43: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.	59
FIGURE.IV. 44: EFFET DE TEMPS D'AGITATION DU Zn^{+2} DANS LE SULFATE DE ZINC PAR L'ECORCE DE PIN	59
FIGURE. IV. 45: EFFET DE MASSE DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.	60
FIGURE.IV. 46: EFFET DE MASSE DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	60
FIGURE. IV. 47: EFFET DE MASSE DU Zn^{+2} DANS LE SULFATE DE ZINC PAR L'ECORCE DE PIN	61
FIGURE. IV. 48: EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LA RETENTION DU Cu^{+2} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN.....	61
FIGURE. IV. 49: ISOTHERME DE SORPTION DE Cu^{2+} DANS $CuSO_4$	62
FIGURE.IV. 50: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Cu^{+2} DANS $CuSO_4$	62
FIGURE.IV. 51: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Cu^{+2} DANS $CuSO_4$	62
FIGURE.IV. 52: EFFET DE CONCENTRATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.....	63
FIGURE.IV. 53: ISOTHERME DE SORPTION DE Sn^{2+} DANS $SnCl_2$	63
FIGURE.IV. 54: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Sn^{+2} DANS $SnCl_2$	63
FIGURE. IV. 55: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Sn^{+2} DANS $SnCl_2$	64
FIGURE. IV. 56: EFFET DE CONCENTRATION DU Sn^{+2} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	64
FIGURE.IV. 57: ISOTHERME DE SORPTION DE Zn^{2+} DANS $ZnSO_4$	65
FIGURE. IV. 58: ISOTHERME DE LANGMUIR DE Zn^{+2} DANS $ZnSO_4$	65
FIGURE. IV. 59: ISOTHERME DE FREUNDLICH DE Zn^{+2} DANS $ZnSO_4$	65
FIGURE.IV. 60: EFFET DE PH DU Cu^{2+} DANS LE CUIVRE DE SULFATE PAR L'ECORCE DE PIN	66
FIGURE.IV. 61: EFFET DE PH DU Sn^{2+} DANS LE CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN.....	66
FIGURE.IV. 62: EFFET DE PH DU Zn^{2+} DANS CHLORURE D'ETAIN PAR L'ECORCE DE PIN	67
FIGURE.IV. 63: EFFET DE TEMPERATURE DU Cu^{2+} DANS LE SULFATE DE CUIVRE PAR L'ECORCE DE PIN	67
FIGURE.IV. 64: : EVOLUTION DE $LN K_D$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE	68
FIGURE.IV. 65: EFFET DE TEMPERATURE DU Sn^{+2} DANS LE PAR L'ECORCE DE PIN.....	68
FIGURE.IV. 66: : EVOLUTION DE $LN K_D$ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE	68

Liste des figures

FIGURE.IV. 67: EFFET DE TEMPERATURE DU Zn^{+2} DANS LE PAR L'ECORCE DE PIN.....	69
FIGURE.IV. 68: : EVOLUTION DE LN K_p EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE	69

Liste des abréviations

DEHP : Di(2-éthylhexyl) phtalate	K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption.
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques	b : capacité maximale d'adsorption
STEU : les stations de traitement des eaux usées	K_F : la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison.
STEP : Station d'épuration	n : est le facteur d'hétérogénéité.
MES : Matières en Suspension	Q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
DBO5 : Demande Biologique en Oxygène à 5 jours	pH : Potentiel Hydrogène.
As : l'arsenic	°C : Degré Celsius.
Cd : cadmium	A : L'absorbance
Cr : chrome	ng/L : Nanogrammes par litre
Cu : cuivre	µg/L : Microgrammes par litre
Hg : mercure	A : Surface de décanteur
Mn : manganèse	DCO : Demande chimique en Oxygène
Ni : nickel	PSCP : Pseudo scorpions
Pb : plomb	EPS : l'écorce de pin saïda
Sn : l'étain	EPB : l'écorce de pin El-Bayad
Zn : zinc	
FPGN : fond pédogéochimique naturel	
C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).	

Résumé

Ce travail traite le problème de la pollution hydrique résultant des micropolluants, or plusieurs études ont été menées pour les éliminer, notamment Nous nous intéressons à l'étude d'élimination de ces micropolluants de l'eau (zinc, étain et le cuivre) à l'aide du matériau naturel (écorce de pin) de deux régions différentes (wilayas de Saida et El Bayaekh) dans cette étude, nous modifions plusieurs facteurs physiques différents tels que : le temps d'agitation, le pH, la température, la concentration et le poids de la résine afin d'obtenir les meilleures conditions de rétention.

Mots-clés : pollution de l'eau, élimination, micropolluants, écorce de pin.

Abstract

This work deals with the problem of water pollution resulting from micropollutants, but several studies have been carried out to eliminate them, in particular We are interested in the study of the elimination of these micropollutants from water (zinc, tin and copper) at using natural material (pine bark) from two different regions (wilayas of Saida and El Bayaekh); in this study, we modified several different physical factors such as: stirring time, pH, temperature, concentration and weight of the resin in order to obtain the best retention conditions.

Keywords : water pollution, eliminations, micropollutants, pine bark.

ملخص

يتناول هذا العمل مشكلة تلوث المياه الناتج عن الملوثات الدقيقة، ولكن تم إجراء العديد من الدراسات للقضاء عليها، وعلى وجه الخصوص نحن مهتمون بدراسة التخلص من هذه الملوثات الدقيقة من المياه (الزنك والقصدير والنحاس) عند استخدام المواد الطبيعية. مادة (لحاء الصنوبر) من منطقتين مختلفتين (ولايتي سعيدة و البيض) ؛ في هذه الدراسة ، قمنا بتعديل عدة عوامل فيزيائية مختلفة مثل: وقت التحريك ، ودرجة الحموضة ، ودرجة الحرارة ، وتركيز ووزن الراتينج من أجل الحصول على أفضل ظروف الاحتفاظ

ر

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، القضاء ، الملوثات الدقيقة، لحاء الصنوبر

Table des matières

DÉDICACES

REMERCIEMENT

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

RESUME

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX PAR LES MICROPOLLUANTS	2
I. INTRODUCTION.....	2
I.1 DEFINITION MICROPOLLUANT	2
I.2 PRINCIPAUX TYPES DE MICROPOLLUANT.....	3
I.2.1 Métaux.....	3
I.2.2 Les alkyl phénols.....	3
I.2.3 pesticides.....	4
I.2.4 Parabènes, HAP, per fluorés, phtalates, médicaments.....	4
I.3 SOURCES DE MICROPOLLUANTS	4
I.4 CARACTERISTIQUE DE L'EFFLUENT ENTRANT EN STATION D'EPURATION.....	5
I.4.1 Origine des eaux usées.....	5
I.4.2 Effluents domestiques.....	5
I.4.3 Effluents d'établissement industriels, communaux ou artisanaux	5
I.4.4 Effluents d'agriculture	5
I.4.5 Effluents d'origine naturelle	5
I.5 COMPOSITION MOYENNE DES EFFLUENTS	6
I.6 TRAITEMENT DES EAUX USEES PAR LES STEP (SAINT-OMER ET ARQUES)	7
I.6.1 Traitements physico-chimiques.....	Erreur ! Signet non défini.
I.6.2 Traitements biologiques	8
I.6.3 Traitement tertiaire	8
I.7 TOXICITE DES MICROPOLLUANTS	8
I.7.1 Toxicité Chronique/Aiguè	9
I.8 QUANTIFICATION DES IMPACTS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTAUX.....	9
II GENERALITE SUR LES METAUX LOURDS	10
I.9 INTRODUCTION.....	10
I.10 LES SOURCES	11
I.10.1 Les sources naturelles	11
I.10.2 Les sources anthropiques.....	11
I.11 ROLE DES METAUX LOURDS :	12
I.12 IMPACT TOXICOLOGIQUE	12
I.12.1 Exposition.....	12
I.12.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique	12

Liste des matières

I.12.3	Effets sur la santé.....	13
I.13	PRINCIPAUX METAUX LOURDS UTILISES.....	13
I.13.1	Le cuivre :	13
I.13.2	Propriétés physicochimiques.....	14
I.13.3	Utilization du cuivre.....	14
I.13.4	Toxicité.....	15
I.14	ASPECTS THEORIQUES SUR ZINC	15
I.14.1	Zinc.....	15
I.14.2	Propriétés physicochimiques.....	16
I.14.3	Utilisation du Zinc.....	17
I.14.4	Toxicité.....	17
I.15	ASPECTS THEORIQUES D' ETAIN	18
I.15.1	L'étain	18
I.15.2	Propriétés physicochimiques.....	18
I.15.3	Utilisation de L'étain	19
CHAPITRE II : L'ECORCE DE PIN.....		23
II.	INTRODUCTION.....	23
II.1	CARACTERISTIQUE BOTANIQUES DU PIN D'ALEP	24
-	L'écorce :	24
-	Les Feuilles :	24
-	LES RAMEAUX :	24
-	LES CONES :	24
-	LES GRAINES :	24
-	LA RESINE :	25
II.2	LES EXIGENCES ECOLOGIQUES DU PIN D'ALEP :	25
II.2.1	Altitude	25
II.2.2	Climat.....	25
II.2.3	Les exigences édaphiques.....	25
II.3	AIRE DE REPARTITION DU PIN D'ALEP	25
II.3.1	Dans le Monde	25
II.3.2	En Algérie	26
II.4	FAMILLE DES PINACEES (ARBRE DU PIN)	27
II.4.1	Quelques types des pins.....	27
II.4.2	Pin d'alep.....	28
II.5	UTILISATIONS ECONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTALES DU PIN D'ALEP	29
III.1	INTRODUCTION	29
III.2	DEFINITION DE L' ADSORPTION	29
III.3	CARACTERISTIQUES DE L' ADSORPTION	29
III.3.1	Adsorption physique.....	29
III.3.2	Adsorption chimique	30
III.4	ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	30
III.4.1	Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption.....	30
III.5	MODELES D'ISOTHERME D' ADSORPTION	31
III.5.1	Modèle de Langmuir	31
III.5.2	Modèle de Freundlich	32
PARTIE EXPERIMENTALE.....		29
1.	COURBES D'ETALONNAGES:	34
IV 1.1	COURBE D'ETALONNAGE DU Cu^{+2} DANS LA SOLUTION DE $CuSO_4$	34
1.2	COURBE D'ETALONNAGE DU Zn^{+2} DANS LA SOLUTION DE $ZnSO_4$:.....	35
1.3	COURBE D'ETALONNAGE DU Sn^{+2} DANS LA SOLUTION DE $SnCl_2$	35

Liste des matières

2 PRESENTATION DES MATERIAUX :	35
2. DETERMINATION DU TEMPS NECESSAIRE POUR LE SECHAGE :	36
2.1.1 Pour l' EPS	36
2.1.2 Pour l' EPB	36
3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IR.....	37
3.1 PRESENTATION DES SPECTRES IR DES EPS ET EPB	37
3.2 FIXATION DES METAUX (Zn II ET Sn II Cu II) PAR EPS :.....	39
3.2.1 Etude de la fixation de Zn^{2+} dans la solution du $ZnSO_4$ par EPS:.....	39
3.2.2 Etude de la fixation de Sn^{2+} dans la solution du $SnCl_2$:	40
3.3 FIXATION DES METAUX (Sn II ,Zn II ET Cu II) PAR EPB :.....	42
3.1.3 Etude de la fixation de Sn dans la solution du $SnCl_2$	42
3.2. 3. ETUDE DE LA FIXATION DE CU DANS LA SOLUTION DU $CUSO_4$	43
3.3.3 Etude de la fixation de Zn dans la solution du $ZnSO_4$	44
4 ETUDE CINETIQUE :	45
4.1 EFFET DU TEMPS DE CONTACT ET LE NOMBRE D'AGITATION:	45
IV.1 5.3 EFFET DE LA CONCENTRATION	61
5.4 EFFET DE PH :	66
V. 5.5 EFFETE DE LA TEMPERATURE.....	67
CONCLUSION GENERALE.....	83

Introduction Générale

Introduction Générale

Dans le domaine de l'environnement, il est essentiel de disposer d'outils permettant de détecter la présence des polluants ou de substances toxiques dans les milieux aqueux. On se réfère à la présence des micro-organismes, des produits chimiques ou des déchets industriels dans l'eau. Cette pollution affecte les eaux de surface telles que les océans, les rivières et les lacs, entraînant une détérioration de la qualité de l'eau. Cette détérioration rend son utilisation dangereuse et perturbe considérablement les écosystèmes aquatiques. La qualité des milieux aquatiques continentaux revêt une importance fondamentale pour l'environnement, car elle influe sur la préservation de la vie animale et humaine.

Les pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique.

Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux sont utilisées pour se débarrasser

De ces contaminants, les procédés physico-chimiques les plus utilisés sont : la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption.

L'objectif de notre travail, est l'étude visant la dépollution de l'eau de quelques métaux lourds par des résines naturelles EPS, EPB. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie est subdivisée en trois chapitres :

Le premier chapitre traite la pollution des eaux par les micropolluants et les métaux lourds. Ses effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine.

Le deuxième chapitre donne les différentes caractéristiques des écors de pin connues. Elles sont présentées telles que : la structure, le type, la surface spécifique, l'origine,

- Le troisième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption en décrivant quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode stationnaire.

- Partie expérimentale où les spécifications de la résine sont étudiées par l'influence des paramètres suivants : temps de contact. La concentration initiale du métal, la masse de la résine, le pH et la température dépendent de l'adsorbant. Cuivre dans CuSO_4 , étain dans SnCl_2 et zinc dans ZnSO_4 . Pour obtenir un environnement favorable dans des conditions

*CHAPITRE I : Pollution des eaux par les
micropolluant*

I. Introduction

Le Plan Micropolluants (2016-2021) définit les micropolluants comme « des substances indésirables détectables dans l'environnement à très faible concentration (microgramme par litre voire nano gramme par litre). Leur présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut à ces très faibles concentrations engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de leur toxicité, de leur persistance et leur bioaccumulation. Cette définition des micropolluants concerne de nombreuses molécules présentant des propriétés chimiques différentes (plus de 110 000 molécules sont recensées par la réglementation européenne), qu'elles soient organiques ou minérales, biodégradables ou non tels que les plastifiants, détergents, métaux, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques ou encore les médicaments » (Ministère de l'Environnement de l'Energie et de la Mer s. d.)¹

La présence de micropolluants impacte négativement l'environnement et la santé humaine et génère également des coûts pour mesurer, évaluer, et limiter cette pollution aquatique. Afin de mieux comprendre l'ampleur de cette pollution, cette étude propose d'examiner la faisabilité d'estimer le coût complet pour la société de la présence de micropolluants dans les eaux de surfaces, dans les eaux souterraines et dans les eaux destinées à la consommation humaine. Il s'agit d'additionner les coûts de suivi de leur présence dans les eaux douces et brutes, les coûts de recherche, les coûts des actions prises en conséquence de cette pollution, telles que le traitement ou la substitution, et enfin de la valeur liée à la présence de micropolluants dans les eaux (dommages à l'environnement et à la santé, en termes de pertes d'usages).

I.1 Définition micropolluant

Un micropolluant est défini par Nathalie Chèvre en 2011² comme une « substance présente en faible concentration dans l'environnement, résultant en partie au moins, de l'activité humaine, et qui, malgré cette faible quantité, peut entraîner des effets nocifs sur les organismes vivants »³. Notre environnement contient un nombre gigantesque de micropolluants. On estime à 150.000 le nombre de substances présentes dans notre environnement, dont 400 pesticides, 2000 médicaments et

¹Chapon valentin ; pucheux nicolas, , etude sur le coût de la présence de micropolluants dans les eaux ,mai 2020, page 7.

²N. Chevre et N. Erkman, Alerte aux micropolluants, pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2011

³J. Barrault, L. Dumas. micropolluants des eaux urbaines. 2019.pages 8.

6000 cosmétiques. Ces substances vont se dégrader en de nouvelles molécules et donne lieu à une dizaine ou une vingtaine de substances chacune. On ajoute à celui les substances persistantes et on arrive rapidement à plusieurs millions de molécules disséminées dans l'environnement.

I.2 Principaux types de micropolluant

Aujourd'hui nous dénombrons près de 100 000 molécules ! Difficile donc d'établir une liste...

Voici quelques familles de micropolluants :

I.2.1 Métaux

Un métal est un élément chimique, ayant un éclat métallique, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques par sa dureté et sa malléabilité, se combinant avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie ¹tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le titane, l'arsenic, cadmium, sélénium, mercure... Ils peuvent être présents dans des produits du quotidien (cosmétiques, entretien, pesticides, engrais) ou sont issus de la corrosion de certaines infrastructures comme des canalisations ou toiture de l'usure des pneumatiques et de l'incinération des ordures ménagères.

I.2.2 Les alkyl phénols

Les alkyl phénols sont des composés possédant un noyau benzénique portant une fonction alcool et une chaîne carbonée avec un nombre d'atomes de carbone variable² sont utilisés massivement comme précurseurs de détergents, comme additifs de carburant et lubrifiants, comme polymères. Ils servent également pour concevoir les parfums, antioxydants, matériaux retardateurs de flamme, mais aussi les pneus, adhésifs, caoutchouc, revêtements. Si les eaux apparaissent globalement peu contaminées (ils sont probablement encore mal détectés), une forte imprégnation des sédiments est toutefois constatée. C'est une famille problématique dans la mesure où les émissions dans l'environnement sont très diffuses. Le constat est assez similaire pour les phtalates et le DEHP(plastifiants)

¹SAHLI Soumia. Influence de la température et le pH sur la répartition des métaux lourds dans les eaux usées de la ville de Biskra « Chaâbet Roba ».mèmoire de mastre.Université Mohamed Khider de Biskra. 2019-2020.

² Steven Deshayes. Identification des sources de phénols et d'alkyl phénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. Thèse de doctorat. Université paris-EST. 2015.

I.2.3 pesticides

Les pesticides ou produits phytosanitaires désignent des substances chimiques ou leurs dérivés utilisés pour lutter contre des organismes animaux ou végétaux considérés comme nuisibles pour les végétaux¹. (Herbicides, fongicides, insecticides) tels que les PCB, glyphosate, néonicotinoïdes... sont particulièrement nocifs pour les écosystèmes, étant donné que le but de leur action est d'empêcher la prolifération de certaines espèces. Les effets sont directs et on en retrouve dans les nappes souterraines comme dans les rivières

I.2.4 Parabènes, HAP, per fluorés, phtalates, médicaments...

en regroupe certains sous l'appellation de « perturbateurs endocriniens » mais il s'agit de leur effet et pas d'une famille chimique à proprement parler

I.3 Sources de micropolluants

Il existe deux types de sources de micropolluants : les sources de pollution localisées (effluents urbains et industriels...) et les sources de pollution diffuses (eaux de ruissellement en zones rurales et urbaines, retombées atmosphériques, épandage...)². La pollution peut aussi se faire directement par le sol ou via les eaux usées et les STEP. Les sources des micropolluants aquatiques sont multiples, diverses et relativement mal connues. On recense quatre sphères de pollutions : Les rejets industriels concernent divers types d'activités telles que la chimie, l'agro-industrie, la papeterie... On peut y retrouver les produits chimiques et sous-produits chimiques divers en fonction du type de production via les effluents et les STEP. Une fois que les micropolluants ont rejoint les stations d'épuration, ils en ressortent soit via les effluents, soit via les boues. Les rejets urbains sont constitués par les rejets domestiques, des commerces, des hôpitaux, de l'entretien des rues... Enfin, les rejets agricoles correspondent aux utilisations de pesticides. Au niveau domestique, les polluants sont rejetés dans l'environnement via l'eau et les STEP ou directement dans le sol. On retrouve dans les eaux usées des ménages des médicaments (directement jetés dans les toilettes), des résidus de médicaments excrétés via les urines et les fèces, des détergents, des pesticides et des biocides et des substances chimiques via les

¹Bougdah Nabil. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de magister. À l'Université 20 Août 55, Skikda. 2007.

² Barrault Julia, Leslie Dumas. Description des sources et inventaire des leviers d'action. projet2016.page10 .

cosmétiques ou la lavage des textiles. On a aussi une infiltration de pesticides via les sols lors d'activités de jardinage. Au niveau agricole, les rejets s'effectuent via l'épandage des boues des stations d'épurations qui sont riches en phosphore et azote, l'utilisation de pesticides, les excréments des animaux (médicaments) par infiltration des sols.

I.4 Caractéristique de l'effluent entrant en station d'épuration

I.4.1 Origine des eaux usées

L'effluent entrant en station est dénommé "eaux usées", il peut se composer de quatre types d'effluents différents dont l'importance relative est fonction du site (collectivités, industries, type de réseau, état du réseau, etc...) ¹

I.4.2 Effluents domestiques

Sont composés d'eaux usées domestiques : eaux ménagères (eaux de lavabo, douche, baignoire, appareils ménagers,). A ces eaux fortement polluées s'ajoutent, (selon le type de réseau séparatif ou pseudo-séparatif, ou unitaire) des eaux moins polluées qui peuvent provenir des toitures, de drainage, de cours, de sous-sol et garage.

I.4.3 Effluents d'établissement industriels, communaux ou artisanaux

Qui sont issues d'activité domestique (cantines, W-C, douches...) ou plus spécifiquement des eaux liées à l'activité industrielle, telles que les eaux de refroidissement, ou les effluents résultant du processus utilisé

I.4.4 Effluents d'agriculture

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins)

I.4.5 Effluents d'origine naturelle

la teneur de l'eau en substances indésirables est le fait de l'activité de certains phénomènes naturels (irruptions volcaniques, contact de l'eau avec les gisements minéraux...). L'effluent entrant en station peut comporter une part d'eaux parasites dues à des défauts de structure du réseau (mauvaise conception, malfaçons, collecteurs

¹Zahirbakiri. Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques : expérimentation et modélisation. mémoire de magister. université ferhat abbas-setif. micro-soft word - thèse magister complete.doc (univ-setif.dz) le 22 :56.2007

endommagés)¹. On distingue les eaux parasites de temps sec qui correspondent à l'intrusion d'eau de la nappe phréatique, et les eaux parasites pluviales, qui concernent uniquement les réseaux séparatifs usés et qui sont dues à des erreurs de raccordement, voire à du drainage rapide².

I.5 Composition moyenne des effluents

Les eaux usées sont principalement de l'eau contenant une petite quantité de déchets solides³. Ces derniers sont essentiellement composés de matière organique d'origine animale ou végétal. Lorsqu'ils sont organiques, les déchets solides vont se décomposer⁴. Pour un traitement plus efficace des eaux usées, ces matières organiques ont besoin d'être stabilisées ou converties en une forme qui ne risquera pas de propager les maladies ou de polluer les lacs et rivières. Les déchets solides inorganiques doivent aussi être extraits afin que les eaux usées soient traitées correctement.

Les eaux usées contiennent aussi beaucoup de bactéries⁵. Même si certaines de ces bactéries peuvent être pathogènes, la plupart sont en fait inoffensives. Ces bactéries non pathogènes sont très utiles parce qu'elles décomposent les matières organiques contenues dans les eaux usées⁶. Il s'ensuit que les bactéries non pathogènes sont à la base de tous les procédés de traitement biologique des eaux usées.

La composition des eaux usées d'origine domestique peut être extrêmement variable, et dépend de trois facteurs

- la composition originelle de l'eau potable, qui elle-même dépend de la composition de l'eau utilisée pour produire l'eau potable, de la qualité du traitement de cette eau, des normes sanitaires du pays concerné, de la nature des canalisations, etc.

¹Jooste, S., Palmer, C., Kühn, A. and Kempster, P., The management of complex industrial wastewater discharges. - Institute for Water Quality Studies, Department of Water Affairs and Forestry, Private Bag X313, Pretoria, South Africa

²Baumont, S., Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. -Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile- de-France, École nationale supérieure agronomique de Toulouse (ENSAT), France 2004

³Ouali, M.S., Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. -Office des publications universitaires, Algérie 2001

⁴Henze, M., Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. -Wat. Sci. Tech., Vol 25, 6, 1992 pp 1-15.

⁵Gaid, A., Epuration biologique des eaux usées urbaines. -Office des publications universitaires, Algérie

⁶Norström, A., Treatment of domestic wastewater using microbiological processes and hydroponics in Sweden - Department of Biotechnology, Division of Applied Environmental Microbiology, Royal Institute of Technology, Albanova University Center, Stockholm, Sweden, Printed at Intellect Decoys AB, Nacka, Sweden. 2005

- les diverses utilisations par les particuliers qui peuvent apporter un nombre quasi infini de polluants : tous les produits d'entretien, lessives mais aussi, solvants, peintures, mercure de thermomètre, colle, etc. ;
- les utilisateurs eux-mêmes qui vont rejeter de la matière organique dans les égouts (urines et fèces); la matière organique est le polluant majoritaire des eaux domestiques .

I.6 Traitement des eaux usées par les STEP (Saint-Omer et Arques)

En 1989, l'Agence de l'Eau a passé un contrat pour l'assainissement avec le District de la Région Audomaroise sur plusieurs années, portant sur les stations d'épuration¹. En effet, les rendements épuratoires des stations d'épurations du schéma de cohérence territoriale sont bons mais depuis les années 1990, l'augmentation de la population a entraîné de mener des travaux de réhabilitation des STEP

Les différentes méthodes de traitements des eaux usées peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires (Schéma I.1).

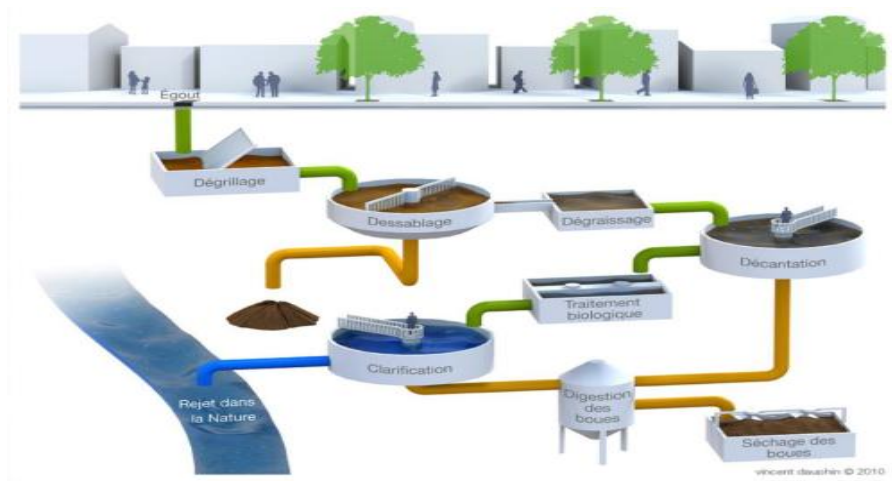


Figure I.1: Le processus de traitement des eaux usées

Traitements primaires La première phase d'épuration est la plus grossière, car elle est constituée d'un prétraitement éliminant tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient endommager les installations par la suite. Il est à noter qu'avec ce prétraitement, 35% des éléments polluants sont retirés. Tout d'abord, l'eau passe à travers des grilles pour récupérer tous les éléments solides. La

¹SohaybKhaoulani. Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclo dextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg²⁺. Mémoire de doctorat. L'Université du Littoral . 2015.

vitesse d'écoulement de l'eau issue de ce traitement subit ensuite un ralentissement pour que les particules de petite taille sédimentent (boues primaires) et que les autres objets moins denses remontent à la surface. Malgré ce traitement primaire, il reste toujours dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.

I.6.1 Traitements biologiques

Traitements secondaires ou Le traitement biologique Les techniques d'épuration biologique utilisent l'activité des bactéries dans l'eau, qui dégradent la matière organique. Ces techniques peuvent être anaérobies, c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, ou aérobies c'est à dire nécessitant un apport oxygène. Parmi les traitements biologiques, on distingue les procédés biologiques extensifs et les procédés biologiques .¹

I.6.2 Traitement tertiaire

Le traitement tertiaire peut être à la fois biologique et physico-chimique. En effet, ce traitement est réalisé après le traitement primaire et secondaire et regroupe un ensemble de techniques destinées à réduire la concentration des éléments nutritifs résiduel (comme le phosphore et l'azote), polluants organiques résistant et des éléments traces métalliques.

C'est pour cela que les traitements tertiaires sont classés comme des traitements complémentaires qui deviennent nécessaires, pour assurer une meilleure réduction de ces substances dans les milieux naturels. On distingue différents types de traitements:

- Filtration biologique par la technique d'affinage (pour l'élimination de MES ou la DBO5)
- Déphosphatation chimique
- Elimination de la DCO
- Désinfection (traitement par UV ou ozone)

L'eau est passée par différents réservoirs avec des bactéries et dans des conditions différentes. Ensuite, les boues sont récupérées lors d'un nouveau passage dans un clarificateur. Le traitement en UV est utilisé pour dénaturer les molécules non traitées qui sont sensibles à ces rayons.

I.7 Toxicité des micropolluants

Les micropolluants sont des substances chimiques toxiques entraînant des effets nocifs, voire la mort des organismes vivants, même à de faibles concentrations. différents type de toxicité II

¹ Mahmoudi Slimane. Traitements des effluents liquides par des membranes en céramique. MEMOIRE. Université abdelhamid ibn badis mostaganem. 2015.

existe plusieurs types de toxicité : « Génotoxicité ,mutagénicité, cancérogénicité ,organotoxicité, perturbation, endocrinienne, trouble des comportements, troubles du développement, de la reproduction, du quotient intellectuel »¹.

Ces dérèglements peuvent toucher l'ensemble des organes des systèmes cardiovasculaire, respiratoire, nerveux central, digestif, reproducteur, lymphatique et sanguin mais aussi le lait maternel et le fœtus. La complexité de leurs modes d'actions rend impossible toute généralisation de la toxicité de ces substances même au sein d'une famille de micropolluants.

I.7.1 Toxicité Chronique/Aiguë

La toxicité peut aussi être définie en fonction du délai entre l'exposition et l'apparition de l'effet toxique, on parle alors de :

I.7.1.1 Toxicité chronique

Dont les effets apparaissent après une exposition prolongée à la substance (imperceptibles sur une courte échelle de temps),

I.7.1.2 Toxicité aiguë

Dont les effets sont rapides (quelques heures à quelques jours suivant l'espèce) et parfois mortels. Le seuil de toxicité aiguë est toujours plus élevé que le seuil de toxicité chronique

I.8 Quantification des impacts sanitaires et environnementaux

En appliquant l'approche par voie d'impact à la présence de micropolluants dans les eaux (eaux de surfaces et eaux potables), la finalité est d'obtenir une valeur monétaire des impacts causées par leur présence sur l'environnement et sur la santé humaine. Pour cela il faut connaître l'effet subi, son unité, ainsi que la valeur économique de ce qui subit l'impact (les écosystèmes et la valeur de la vie d'une année humaine)², ou la valeur économique unitaire de l'effet(par exemple une maladie précise causée par l'exposition à une substance via l'eau potable),ce qui en l'état actuel des connaissances n'est pas réalisable pour les impacts sur les écosystème et ne serait, éventuellement, que très partiellement réalisable en ce qui concerne les impacts sanitaires via la consommation d'eau potable les micropolluants impactent les écosystème et aux services écosystémiques accordées par le marché sont incomplètes. Pour cela des méthodes de monétarisation peuvent être employée pour associer sa valeur d'usage, de non-usage et sa valeur

¹ BRIAND Cyrielle. Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines. Quels sont les enjeux environnementaux liés aux micropolluants ?2016.. Page 17.

² BRIAND Cyrielle. 2016. Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines. Quels sont les enjeux environnementaux liés aux micropolluants ? .page18.

de résilience. Souhaité monétarisé différentes méthodes de monétarisation pourraient également être utilisées pour estimer la valeur économique de ces impacts en estimant des coûts de morbidité ou des valeurs concernant la vie humaine.

II Généralité sur les Métaux lourds

I.9 introduction¹

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm³. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement².

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Dans le cadre de chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du Métabolisme. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits

¹Anonyme ; Chapitre.I. Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l (studylibfr.com).

²

ossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) ¹

I.10 Les sources

Les éléments en traces tels que les métaux lourds qui se trouvent dans les écosystèmes proviennent de différentes sources, l'une est naturelle, liée à la pédogenèse et constitue le fond géochimique, les autres sont d'origine anthropique et correspondent à des pollutions.²

I.10.1 Les sources naturelles

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) est la concentration d'un élément chimique dans un sol (que ce soit un élément majeur ou un ETM) résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine³.

Les ETM peuvent être naturels, le sol contient des ETM issus de dégradation et altération la roche mère à partir de laquelle il s'est formé ou par des apports sédimentaires. Les sols formés sur des sables quartzeux contiennent des quantités d'ETM extrêmement faibles, alors que ceux qui sont formés sur des sédiments calcaires ou marneux, ou des schistes, ont des concentrations d'ETM plus importantes⁴.

I.10.2 Les sources anthropiques

Dans certaines zones, la présence marquée de métaux lourds est directement liée à l'activité humaine. Au cours des décennies dernières, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu; à l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc ⁵. La mise en circulation des métaux lourds et leur assémination dans l'environnement sont très variables et dépendent des voies de rejet.

¹Kammoun Ikram. Effet des métaux lourds (Cuivre et Zinc) sur les paramètres morfo-physiologiques et biochimiques chez la fève (*Vicia faba* L.). Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. 2017.page 4.

² BENHADDYA Mohammed Lamine. Gestion et traitement de la pollution au niveau de la zone industrielle HASSI MESSAOUD. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. Page 9 .2014.

³Baize, D.. Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris 1997. Page 408.

⁴ SPOSITO G. The chemistry of soil, New York: Oxford University Press Inc., 1989, page 277 Springer.

⁵ BENHADDYA Mohammed Lamine. Gestion et traitement de la pollution au niveau de la zone industrielle HASSI MESSAOUD. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. 2014.page 12.

Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle

I.11 Rôle des Métaux lourds :

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement terrestre sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans :

-La transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques¹.

-Aussi du fait de leur toxicité, ils sont également employés, ou l'ont été, pour la protection des cultures (pesticides), dans des peintures de coques de bateaux, etc.

I.12 Impact toxicologique

I.12.1 Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires²....

I.12.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons,

¹ ABDELSADOK Nardjess et KAMMOUN Ikram. Effet des métaux lourds (Cuivre et Zinc) sur les paramètres morpho-physiologiques et biochimiques chez la fève (*Vicia faba* L.). University Abdel Hamid Ibn Badis-Mostaganem.2017.page 6.

² WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical factSheets, 2004

malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette bioaccumulation « explique leur très forte toxicité¹.

I.12.3 Effets sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent facilement dans l'organisme et particulièrement au niveau des reins. Chaque espèce a des effets spécifiques sur la santé humaine. Ces symptômes apparaissent en cas d'absorption ou de contact avec de fortes concentrations en métaux ou de concentrations plus faibles sur une longue période².

Tableau.I. 1: Effets de certains métaux lourds sur la santé

*POLLUANT	EFFETS SUR LA SANTÉ
Nickel (Ni)	Effets allergènes cutanés, irritation et inflammation des voies respiratoires, bronchite, pneumopathie, asthme, vomissement, classé par le CIRC comme cancérigène possible pour l'homme
Mercuré (Hg)	Perturbations du système nerveux, allergies, maux de tête, tremblements, surdité, pertes de mémoire
Plomb (Pb)	Saturnisme, perturbation du système nerveux et des reins, anémie, troubles de la fonction spermatique
Arsenic (As)	Actions multiples sur les organes. Classé cancérigène de groupe 1 par le CIRC
Cuivre (Cu)	Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; Lésion du foie par voie orale sur période longue
Zinc	Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; Mais, le chromate de zinc est cancérigène

I.13 Principaux métaux lourds utilisés

I.13.1 Le cuivre :

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition chalcophile. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que

¹ Serrar Fatima. Ghout Hanane. Elimination des micropolluants (Co²⁺, Ni²⁺ et Pb²⁺) par une résine naturelle (Ecorce du pin) et des résines synthétisées poly (TD-g) et poly (To-F). 2016. page 30.

² SCAL' AIR. Les métaux lourds. 2015.

l'argent et l'or, parce que tous possèdent une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches p et d totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique Ar 3d¹⁰ 4s¹)¹.

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est plutôt mou, malléable, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.²

I.13.2 Propriétés physicochimiques

Le tableau suivant présente le résumé des principales propriétés physico-chimiques du Cu:

Tableau.I. 2: Propriétés physico-chimiques du Cuivre³

Métal	Cu
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Rayon atomique (Å)	135 pm (145 pm)
Structure cristalline	Cubique face Centre
État ordinaire	Solide
Point de fusion (°C)	1 084, 62 °C (congelation)
Pion d'ébullition	2 562 °C
Électronégativité	1.9
Énergie de vaporization	300, 3 kJ·mol ⁻¹

I.13.3 Utilisation du cuivre

La production mondiale annuelle du cuivre (15 millions de tonnes) en fait le troisième métal le plus consommé dans le monde, derrière l'acier et l'aluminium.

¹ Anonyme : [Cuivre — Wikipédia \(wikipedia.org\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre). 300,3 kJ·mol⁻¹

² Gaujous D. La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire, 2ème édition, Tec & Doc Lavoisier. Paris, 1995. page 199.

³

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique, résistance à la corrosion) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants, électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro¹.

Ainsi dans les alliages tels le laiton (zinc et Cuivre), le bronze (cuivre et étain) ainsi que le maillechort (cuivre, zinc et nickel). Certains composés du cuivre servent comme pesticides; le sulfate de cuivre est utilisé pour détruire les algues et la vie microbienne dans les réservoirs d'eau et comme fongicide dans les préservatifs du bois²

I.13.4 Toxicité

Toxique sur les animaux et les micro-organismes à des doses inférieures au 1 mg/l, diminue l'activité photosynthétique (végétaux marins), provoque une altération des branchies et retarde la ponte chez les poissons. Le Cuivre est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il est complexé avec la matière organique ou qu'il précipite sous forme de carbonate³

I.14 Aspects théoriques sur zinc

I.14.1 Zinc

Le zinc (Zn) est un métal de transition positionné au numéro 30 du tableau périodique des éléments. D'un aspect blanc bleuté, sa forme élémentaire résiste à la corrosion et il s'avère insoluble dans. a deux degrés d'oxydation, soit 0 et + II. La forme métallique Zn⁰ du zinc est rarement observée dans l'environnement; son état divalent y prédomine et il a tendance à se lier autant à des composés organiques pour former des complexes stables qu'à des composés inorganiques⁴. La solubilité de ces composés de zinc varie d'une forme à l'autre; les oxydes, les carbonates, les phosphates et les silicates de zinc sont insolubles alors que les sulfates et les chlorures de zinc sont solubles.

¹ Jennifer S pero, Blladevito, louis theodore, regulatory Chimecals hand Book, CRC press, 2000, 1036(ISBN0824703901)

² Nriagu, J. O., Copper in the environment. Part 1: Ecological cycling, John-Wiley and sons Inc., 1979a.

³ SAHLI Soumia. Influence de la température et le pH sur la répartition des métaux lourds dans les eaux usées de la ville de Biskra « Chaâbet Roba ». Université Mohamed Khider de Biskra.2019.page 8.

⁴ Jessie Ménard. Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.2013.page26.

I.14.2 Propriétés physicochimiques

Le tableau suivant présente le résumé des principales propriétés physico-chimiques du Zn :

Tableau.I. 3: propriétés physiques et chimiques du zinc¹.

Numéro atomique	30
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² .
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	65,38
Electronégativité de Pauling	1,65
Masse volumique (g.cm ⁻³)	7,14
Température de fusion (°C)	419,58
Température d'ébullition	907
Rayon atomique (Van der Waal) (nm)	0,138
Rayon ionique (nm)	0,074
Energie de première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	906,4
Energie de deuxième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1733,3
Potentiel standard (V)	- 0,76
Dureté	2 .50
Isotopes	⁶⁴ Zn (48, 9 %), ⁶⁶ Zn (27, 8%), ⁶⁷ Zn (4, 1%),

¹ B Sara. B Lwiza. G Fahima. OUBRAHEM Samira. RAHOUI Asmaa. ZINC et MAGNESIUM : minéraux prescrits, conseillés ou simplement vendus en officine. 2020.page 3.

	^{68}Zn (18, 6%), ^{70}Zn (0, 5%)
--	---

I.14.3 Utilisation du Zinc

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton – alliage de cuivre et de zinc – et le bronze – alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc – consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques, 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture 11 %) ¹.

Il est aussi utilisé en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare.

I.14.4 Toxicité

Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme. A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale (Moore et. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal. Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme².

¹Matías Miguel SalvarredyAranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. L'UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER. 2008, page 15.

² Moore J.W., Ramamurthy S..Metals in Water, Sediment and Soil Systems. Springer-Verlag, New York, 1984 page 125.

I.15 Aspects théoriques d'étain

I.15.1 L'étain

L'étain est l'élément chimique de numéro atomique 50, de symbole Sn (du latin stannum). C'est un métal pauvre du groupe 14 du tableau périodique. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de masses 120, 118 et 116.

L'étain existe aux états d'oxydation 0, +II et +IV. À température ambiante le corps simple étain est un solide métallique¹.

I.15.2 Propriétés physicochimiques

Le tableau suivant présente le résumé des principales propriétés physico-chimiques du Sn:

Tableau. I. 4: propriétés physiques et chimiques du Sn²

masse volumique	7.310 kg/m ³
masse atomique	118,710 u
configuration électronique	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
système cristallin	Tetragonal
point d'ébullition	2.603 °C
point de fusion	231,9 °C
énergie de fusion	7,029 kJ/mol
énergie de vaporisation	295,8 kJ/mol
électronégativité (Pauling)	1,96

¹Anonym: [Étain](#) — Wikipédia (wikipedia.org).

²Anonym: l'étain : caractéristiques, propriétés et composés | dossier (futura-sciences.com)

chaleur massique	228 J/(kg/K)
conductivité électrique	9,17 10 ⁶ S/m
conductivité thermique	66,6 W/(m/K)
états d'oxydation	4, 2
isotopes	¹¹⁶ Sn : 14,54 % ; ¹¹⁸ Sn : 24,23 % ¹²⁰ Sn : 32,59 %

I.15.3 Utilisation de L'étain

Sn est utilisé dans la production du « fer-blanc » surtout pour fabriquer les emballages métalliques

(Boîtes de conserve). La brasure est constituée par un alliage, souvent d'étain à raison de 2 à 63 avec le plomb, à bas point de fusion 185 °. Du fait de la méfiance de plus en plus grande vis-à-vis du plomb, la composition évolue vers des alliages sans plomb, par exemple étain-cuivre ou étain-argent, beaucoup plus chers et nécessitant une température plus élevée 225 °C, D'autres applications de l'étain comme l'étamage consiste à recouvrir une pièce métallique d'une fine couche d'étain pour garantir de bons contacts électriques. Sn est aussi utilisé pour souder des composants électriques sur des circuits imprimés par sa bonne conductivité et de sa relativement basse température de fusion¹.

- L'étain est aussi présent dans les monnaies, par exemple dans les pièces de 50 cent, 20 cent et 10 cent d'Euro en contiennent 1 %
- L'étain est aussi un puissant produit anti-algues, il est utilisé sous forme d'organoétain pour traiter les coques de bateau avec une peinture contenant une substance dérivé

¹Matías Miguel Salvarredy Aranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. l'universitetoulouse iii – paulsabatier. 2008.page26

du tributylétain - $(C_4H_9)_3Sn$. Ces composés utilisés pour empêcher la fixation des algues sur les coques des navires sont toxiques pour l'environnement.

- Permet aussi d'utiliser ce type d'organoétain, comme une drogue pour éliminer les tumeurs humaines.

CHAPITRE II : L'écorce de pin

II. Introduction

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de la compétition, symétrique ou asymétrique, sur l'évolution de la structure des individus, en particulier dans le cas des populations monospécifiques régulières¹. La compétition entre deux arbres n'est pas toujours symétrique, c'est-à-dire que l'effet d'un arbre A_i sur un arbre A_j n'est pas forcément le même que l'effet de A_j sur A_i . La lutte pour l'espace dans le plan horizontal, presque nulle au début, devient ardente à partir du moment où les cimes se constituent et commence à prendre une certaine ampleur, selon la place d'où elles disposent, selon la vigueur des arbres ; ces cimes deviennent larges ou étroites, également développées dans toutes les directions ou dissymétriques, ou aplaties avec des branches plus au moins inclinées sur l'horizontale :

Pour la zone concernée les reboisements ont commencé juste après l'indépendance suite aux dégradations intenses du couvert végétal avec le programme du barrage vert. Si la surface plantée semble importante de l'ordre de 460 800 hectares le taux de réussite n'est que de l'ordre de 65 %. Les échecs sont de différents ordres et sont imputables en grande partie aux pratiques forestières qui n'ont pas évoluées depuis l'indépendance. Il faut bien ajouter tout le cortège d'erreurs que l'on peut constater dans l'élevage des plants en pépinières sans oublier les travaux du sol lors de la plantation et les travaux d'amélioration de l'espèce, c'est le traitement qui fait entièrement défaut. De plus et malgré la gamme d'essences suffisamment variées dont dispose le pays pour faire face aux exigences d'un reboisement écologique, on a eu recours dans le passé pratiquement qu'à une seule essence le pin d'Alep (SAHRAOUI et al, 1998)

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à wilaya de Naâma et plus précisément au programme du Barrage vert. Ce présent travail a été conçu pour tenter de répondre à des préoccupations intimement liées à notre but de conservation et de gestion des plantations de pin d'Alep. On vise ici principalement, la connaissance de la dynamique et l'évolution dans le temps de la croissance du pin d'Alep en intégrant les paramètres de compétition

¹HADJADJ K, LETREUCH BELAROUCI N, LETRENCH BELAROUCI A, AMARA M, BEN AISSA M. Caractérisation structurale et appréciation de la compétition entre houppier du Pin d'Alep dans les reboisements de la région de Mecheria (Sud Ouest Algérien). Université Tlemcen. page 484.

II.1 caractéristique botaniques du pin d'Alep

C'est un arbre forestier résineux de deuxième grandeur qui peut parfois atteindre les 30 mètres de hauteur est souvent penché et peu droit avec une cime écrasée, irrégulière et claire mais ses branches sont assez étalées ¹

Les Caractéristiques botanique de pin d'Alep sont :

- **L'écorce** : L'écorce comprend l'ensemble des tissus dits corticaux produits vers l'extérieur de la tige par le fonctionnement du phellogène ou assise génératrice sur les branches, le tronc, mais aussi les racines des arbres. C'est une couche de cellules génératrices, méristème secondaire, qui produit du liège (ou suber ou phellème) vers l'extérieur, et du phelloderme (parfois nommé « écorce vivante ») vers l'intérieur. Le phelloderme assure la continuité de la protection externe, malgré l'accroissement en diamètre de la tige. Pour résumer, l'écorce au sens commun du terme est donc constituée par l'épiderme, le parenchyme cortical , et le suber (ou liège).²

L'écorce des arbres est souvent riche en toxines (phénols) et principes amers (tanins) ce qui la rend plus protectrice, mais en fait aussi une source de principes médicinaux³

- **Les Feuilles** : très fines, inférieures à 1 mm, molles, très finement serrés sur les bords, 5 à 10 cm de long ; réunies par deux, rarement par trois dans une gaine ; groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux ; leur couleur est vert jaunâtre.
- **Les Rameaux** : sont d'un vert clair, puis gris clair, assez fins. Ils sont polycycliques car cet arbre fait souvent une seconde pousse la même année. Les bourgeons sont non résineux, ovoïdes, aigus, bruns avec des écailles libres frangées de blanc
- **Les Cônes** : sont gros d'une taille de 6 à 12 cm avec un pédoncule épais de 1 à 2 cm, ils sont souvent isolés et réfléchis. Ils sont pourpres puis brun lustré avec des écussons aplatis, persistant plusieurs années sur l'arbre⁴.
- **Les graines** : sont de petite taille de 5 à 7 mm à aile longue, brun gris sur une face et gris moucheté de noir sur l'autre.

¹Malek Houda et Bourahli Maria. Détermination des huiles essentielles des aiguilles de pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.) . Mémoire de Master. Université Mohamed El Bachir El Ibrahim B.B.A.2019. Page 4.

²Serrar Fatima et Ghout Hanane. Elimination des micropolluants (Co²⁺,Ni²⁺et Pb²⁺)par une résine naturelle (Ecorce du pin) et des résines synthétisées poly (TD-g) et poly (To-F). Université Dr. Moulay Tahar de Saida. 2016-2017.page10.

³Anonyme : <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89corce#R.C3.A9f.C3>.

⁴Malek Houda et Bourahli Maria. Détermination des huiles essentielles des aiguilles de pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.) . Mémoire de Master. Université Mohamed El Bachir El Ibrahim B.B.A.2019. Page5.

- **La résine :** L'arbre de pin d'Alep peu produire également de la résine grâce à une opération appelée Gemmage. Cette opération consiste à « blesser » le tronc de l'arbre de pin d'Alep pour que ce dernier envoie de la résine afin de cicatriser cette blessure.

II.2 Les exigences écologiques du pin d'Alep :

II.2.1 Altitude

Le Pin d'Alep se développe essentiellement aux étages thermo et mésoméditerranéens c'est-à-dire entre 0 et 300 – 600 m en Méditerranée septentrionale (France) et entre 0 et 1200 – 1400 m en Méditerranée méridionale (Maroc et Algérie). Il peut s'élever jusqu'à 2600 m dans le Haut Atlas central et même à 2800 m.

II.2.2 Climat

le Pin d'Alep apparaît dans des zones où les précipitations sont comprises entre 200 et moins de 1500 mm Il présente son développement optimal entre 350 et 700 mm, c'est-à-dire dans les bioclimats semi-aride et subhumide¹

II.2.3 Les exigences édaphiques

Le Pin d'Alep peut végéter sur des substrats extrêmement variés, mais il est possible de mettre en évidence certaines préférences (. Il pousse essentiellement sur les substrats marneux et calcaro-marneux parce qu'ils sont des sols profonds et accessibles à son système racinaire, Mais il existe aussi sur les calcaires compacts fissurés et les terra rossa et les substrats non calcaire comme les schistes et les micaschistes comme le cas dans le littoral Algérois². En revanche il ne tolère pas les substrats sablonneux, hlo-gypseux et limoneux ni les substrats où existent des nappes aquifères permanentes ; l'eau provoque l'asphyxie de son système racinaire.

II.3 Aire de répartition du Pin d'Alep

II.3.1 Dans le Monde

Il est intéressant de signaler que le pin d'Alep n'existe pas à l'état naturel dans la région d'Alep en Syrie. Cette espèce est largement répandue sur le pourtour méditerranéen (Figure 1). Ces forêts occupent au total plus de 3,5 millions d'hectares qui sont réparties dans certains pays comme suit:

¹ LAKHDARI Souhila. Contribution à l'étude de l'influence de deux fongicides ; Difénoconazole et Himéazole, et un herbicide le Glyphosate sur la germination et la croissance du Pin d'Alep (Pinus Halepensis M.). Mémoire. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2016.page13.

²LAKHDARI Souhila. Contribution à l'étude de l'influence de deux fongicides ; Difénoconazole et Himéazole, et un herbicide le Glyphosate sur la germination et la croissance du Pin d'Alep (Pinus Halepensis M.). Mémoire. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2016.page14.

- En Algérie, le pin d'Alep est fréquent sur tous les massifs montagneux, du tell littoral jusqu'à l'Atlas saharien ; la superficie de cette essence approche 850 000 hectares.
- En Tunisie, il couvre une superficie de 340 000 hectares, et colonise essentiellement les Monts de la dorsale tunisienne¹.
- Au Maroc, le pin d'Alep est peu fréquent à l'état spontané, il occupe une superficie de 65 000 ha répartis en peuplements disloqués occupant la façade littorale méditerranéenne au niveau du Rif, du moyen et du haut Atlas.
- En Espagne, il est très bien développé constituant 15% de la superficie boisée (Montero, 2000).
- En France, la surface des peuplements de pin est passée de 36 000 ha à 232 000 ha en un siècle.
- En Italie, le pin d'Alep couvre environ 20 000 ha et reste à proximité des côtes



Figure II.1: Répartition de pin d'Alep dans le monde

II.3.2 En Algérie

En Algérie, le pin d'Alep est présent dans toutes les variantes bioclimatiques avec une prédominance dans l'étage semi-aride. Sa plasticité et sa rusticité lui ont conféré un tempérament d'essence possédant un grand pouvoir d'expansion formant ainsi de vastes massifs forestiers. Il est présent partout, d'est en ouest allant du niveau de la mer aux grands massifs montagneux du Tell littoral et de l'Atlas Saharien. Son optimum de croissance et de développement se situe au niveau des versants nord de l'Atlas saharien où il constitue des forêts importantes et on peut citer à l'est, les grands massifs de Tébessa avec leurs 90 000 ha celui des Aurès à plus de 100 000 ha constitués principalement par les pinèdes des BéniImlou (72 000 ha),

¹ HANI Insaf. Caractérisation et valorisation du pin d'Alep. THESE. Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi. 2021.PAGE 4.

des Ouled Yagoub et celle des Béni Oudjana.¹ Au centre du pays, on peut signaler les forêts de Médéa Boghar, de Theniet El Had qui totalisent respectivement 52 000 et 47 000 hectares et les vieilles futaies des Monts des Ouled Nail





Dans la région de Djelfa. A l'ouest du pays, en Oranie, on peut trouver de vastes massifs concentrés dans les régions de Bel Ab On peut citer quelques types des arbres du pin dans le tableau suivant : bés, de Saïda et de l'Ouarsenis.

II.4 Famille des Pinacées (Arbre du pin)

II.4.1 Quelques types des pins



On peut citer quelques types des arbres du pin dans le tableau suivant :

Tableau. II.1: Quelques types des pins et leurs caractéristiques²

<i>Type de pin</i>	<i>Taille</i>	<i>Durée de vie</i>	<i>aire répartition</i>	<i>l'écorce</i>
<p>Pin sylvestre</p> 	<p>A maturité, il peut mesurer jusqu'à 35 mètres</p>	<p>il peut vivre jusqu'à 500ans</p>	<p>Europe centrale (tempérée boréale)</p>	
<p>pin maritime</p> 	<p>A maturité il peut mesurer jusqu'à 35 mètres</p>	<p>Il peut vivre jusqu'à 500ans</p>	<p>partie atlantique de l'aurope et mèridionle</p>	

¹ HANI Insaf. Caractérisation et valorisation du pin d'Alep. THESE. Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi.2021.PAGE 5.

² Anonyme : Le pin – Productions M1 Vannes & Lorient (espe-bretagne.fr)

<p>Pin noir</p> 	<p>A maturité il peut mesurer entre 20 et 55 mètres</p>	<p>Il peut vivre jusqu'à 500 ans</p>	<p>Europe méridionale</p>	
--	---	--------------------------------------	---------------------------	---

II.4.2 Pin d'alep¹

Tableau. II.2: Caractéristique du pin d'Alep

Nom commun masculin	Pin d'Alep
Nom latin	Pinus Halepensis
Famille	Pinacées
Origine	Syrie
Type de végétation :	Conifère, arbre monoïque ornemental. Rustique, il résiste à des températures allant Jusqu'à -10°C.
Mode de multiplication	Semis et greffage.
Type de feuillage	Aiguilles aromatiques, persistantes, fines et vertes.
Qualité du sol	Il accepte tous les sols secs bien drainés et apprécie les terres argilo-calcaires.
. Hauteur	

¹Anonyme :Pin d'Alep ou pinus halepensis, fiche technique complète (homejardin.com)

	10 à 20 mètres avec une croissance lente.
Profondeur de plantation	Pour les semis, les graines doivent être recouvertes de 2 cm de terre affinée. Pour les plantations, le trou doit mesurer 80 cm de diamètre et de profondeur.

II.5 Utilisations économiques et environnementales du Pin d'Alep

Le pin d'Alep (*Pinus halepensis*) est une espèce d'arbre largement utilisée à des fins économiques et environnementales. Voici quelques exemples d'utilisation :

Utilisation économique : Utilisations du bois de pin d'Alep dans la construction, la menuiserie et l'ameublement : Le bois de pin d'Alep est connu pour sa résistance à la pourriture¹, sa stabilité et sa durabilité, ce qui le rend adapté à la construction, à la menuiserie et à l'ameublement. En effet, ce bois est utilisé depuis des siècles pour fabriquer divers objets tels que des meubles, des portes et des fenêtres.

Utilisation des feuilles de pin d'Alep pour extraire les huiles essentielles :

Les feuilles de pin d'Alep contiennent une huile essentielle qui peut être extraite et utilisée dans l'industrie cosmétique, la parfumerie et l'aromathérapie. Cette huile est riche en monoterpènes et sesquiterpènes, qui ont des propriétés anti-inflammatoires, antifongiques et antiseptiques².

Utilisations culinaires des pignons de pin d'Alep :

Les pignons de pin d'Alep sont comestibles et couramment utilisés dans la cuisine méditerranéenne, notamment dans les salades, les plats de riz et les pâtisseries. Ces pignons de pin sont riches en nutriments, notamment en protéines, en graisses et en minéraux tels que le zinc et le fer³Utilisation environnementale du Pin d'Alep :

Le Pin d'Alep est utilisé pour la reforestation et la restauration des zones dégradées. En effet, cette espèce d'arbre est capable de pousser sur des sols pauvres et arides, ce qui en fait un choix

¹Pausas, J. G. *Pinus halepensis* Mill. Ecological and silvicultural aspects. European forest institute research report, (1999), 126-135.

²Elaiissi, A., Rouis, Z., Salem, N. A. B., Mabrouk, S., ben Salem, Y., Salah, K. B. H., ... & Chemli, R. Chemical composition of 8 eucalyptus species' essential oils and the evaluation of their antibacterial, antifungal and antiviral activities. *BMC complementary and alternative medicine*, 12(1), 81.2012.

³Pardo-Giménez, A., Romero-García, J. M., Martínez-González, A. I. *pinushalepensis* mill. nuts: chemical composition and nutritional value. *food chemistry*, 274, 544-550.2019.

idéal pour la reforestation de zones arides ou endommagées par les incendies. Le Pin d'Alep est également utilisé pour lutter contre l'érosion des sols en raison de ses racines profondes qui permettent de maintenir les sols en place et d'empêcher l'érosion. En outre, le Pin d'Alep est également utilisé pour la production de bois énergie, qui est une source d'énergie renouvelable¹.

¹Mateu, J.Pastor, J. . Les pins d'Alep. Reforestation et gestion durable des forêts méditerranéennes. gret, ediciones mundi-prensa.2009.

*Chapitre III Généralité sur le phénomène
de retention*

III.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases mises en jeu : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures ¹

III.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « Soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant ².

III.3 Caractéristiques de l'adsorption

III.3.1 Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères ³

¹ L.NAIDJA, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photocchimique et par adsorption, Constantine: Université de Mentouri, 2010.

² AMEN, adsorption-définitions et explications, Techno-Science.net.

³ Gharbi Hanane kheira .GuentrahKhadija. isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile. universityahib de mostaganem. 2020.page 1

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide. "
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K "
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

III.3.2 Adsorption chimique

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées¹

III.4 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.4.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption²

La Figure I. 1 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

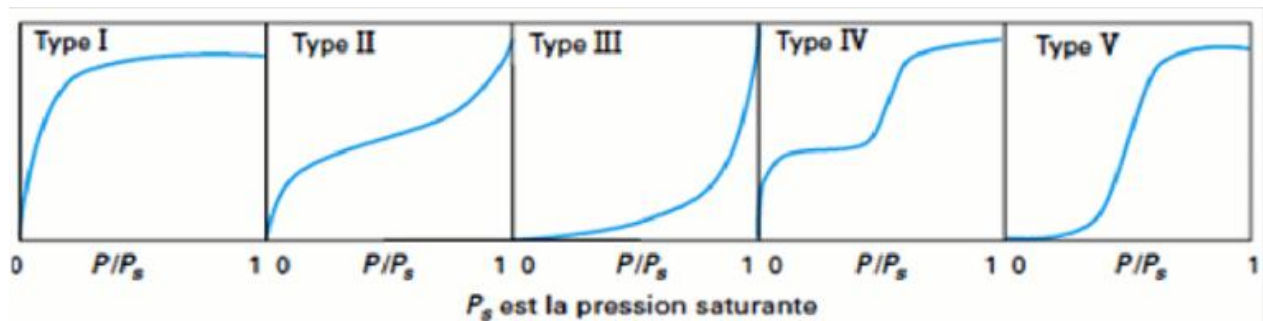


Figure. II. 1: Type d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC³

¹S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.

³Anonyme classification des isothermes d'adsorption (sun et meunier, 2003). | download scientific diagram (researchgate.net)

Isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** : correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé sur un adsorbant dont la surface est principalement celle des micropores : elle présente une asymptote horizontale pour $V=V_m$ (on a besoin des isobares pour différencier l'adsorption physique de la chimique)

Une isotherme **type II** : solide complètement recouvert d'un film moléculaire (point B) analogue à type I puis formation de plusieurs couches de molécules gazeuses (physisorption). Cette isotherme est rencontrée chez les adsorbants peu poreux ou macroporeux.

Une isotherme **type III** : (assez rare) la forme est identique au type II dans la domaine de haute pression dès le départ, il y a formation de polycouche sans que la monocouche soit réalisée. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est homogène de point de vue énergétique.

Les isothermes de **type VI et V** : (**VI** fréquent **V** : rare) s'obtiennent pour les gaz facilement liquéfiables dont les pores de l'adsorbant sont de diamètre 25 à 500 Å. présence d'une boucle d'hystérésis. Les types VI et V présentent une altération de la forme typique des types II et III. Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important. Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich¹.

III.5 Modèles d'isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

III.5.1 Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où

¹Cour prof Pr Kaïd M'hamed

l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante.¹

$$C_{eq}/q_e = 1/K_L b + 1/b C_{eq}$$

Où :

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

III.5.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique basée sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption et des énergies. L'équation linéaire de Freundlich est représentée par l'équation suivante (Freundlich, 1906)² :

$$\ln Q_e = \ln k_f + 1/n \ln C_{eq}$$

Avec :

K_F (mg/g) (L/g)^{1/n} est la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison.

n est le facteur d'hétérogénéité.

Q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_{eq} : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. D'après le tableau 4, on remarque que l'isotherme de Freundlich a la plus valeur élevée du coefficient de corrélation par rapport aux isothermes de Langmuir ; c.-à-d. que l'isotherme de Freundlich décrit mieux le processus d'adsorption. Cela suggère que l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du biosorbant est une adsorption multicouche

¹KHELIFI O., a.m. study of methylene blue (mb) adsorption from aqueous solutions on biosorbent prepared from algeriandattestones.2002.page 144.

²N. BOUGDAH, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le Bentonite, » 2007page 145.

Partie expérimentale

IV 1 Courbes d'étalonnages :

Afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude, Nous avons réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de métal (Cu^{+2} , Zn^{+} et Sn^{+2}) avec précisions. La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, nous avons utilisées l'arsénazo III en spectroscopie UV/Visible.

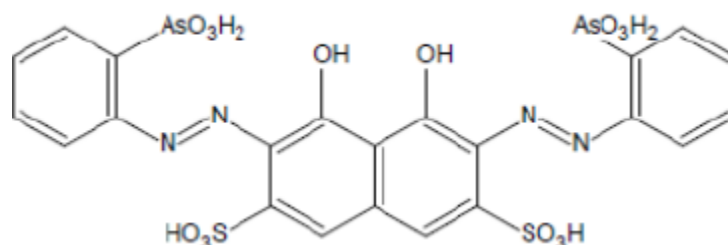


Figure. IV. 1: Structure développée du complexant Assenez (II)

IV 1.1 Courbe d'étalonnage du Cu^{+2} dans la solution de CuSO_4 :

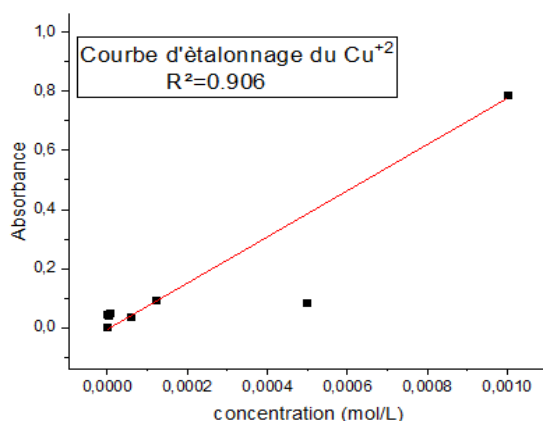


Figure. IV. 2: Courbe d'étalonnage de Cu^{+2} dans CuSO_4 .

- ❖ La figure est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer Lambert $(A = \epsilon l c)$ est vérifiée. Une concentration en Cu^{+2} , est prise égale à 10^{-3} M appartenant à la droite

IV.1.2 Courbe d'étalonnage du Zn^{+2} dans la solution de $ZnSO_4$:

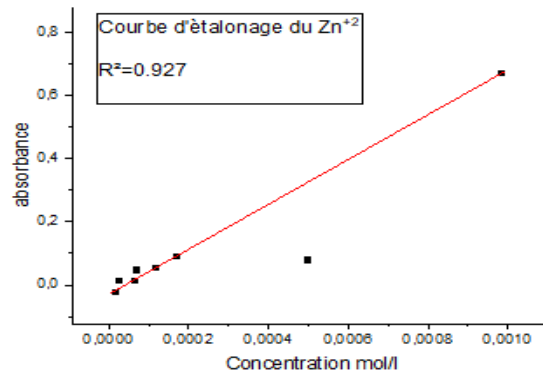


Figure. IV. 3: Courbe d'étalonnage du Zn^{+2} dans la solution de $ZnSO_4$

- ❖ La linéarité est observée or notre choix de la concentration en Zn^{2+} , dans la solution de $ZnSO_4$ à 10^{-4} M appartenant au droite.

IV.1.3 Courbe d'étalonnage du Sn^{+2} dans la solution de $SnCl_2$

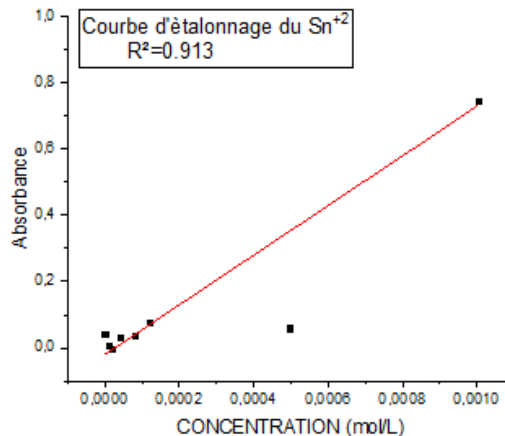


Figure. IV. 4: Courbe d'étalonnage du Sn^{+2} dans la solution de $SnCl_2$

- ❖ La linéarité de la figure ci-dessus confirme que la loi de Beer Lambert est vérifiée donc la concentration 10^{-3} M

IV. 2 Préparation des matériaux :

L'écorce de pin à l'état brut, a été décomposé en petits morceaux de dimensions (1 cm de long sur 0.5 cm de large), après un séchage à l'étuve e au laboratoire, pour son traitement préalable dans des conditions choisies arbitraire, nous avons mis une masse du pin de Saida et d'el Bayadh en contact avec 2 L d'eau dans un erlen. Le mélange ainsi obtenu a été agité durant 5 heure à une vitesse forte et à une température ambiante, pour assurer un bon contact et une bonne

Partie expérimentale

homogénéisation de la solution ; une fois le temps d'agitation écoulée une filtration et un lavage intense à l'eau distillée (on a utilisé un volume de 100ml) jusqu'à ce que le pH de la solution soit devenu constant. L'écorce obtenu a été mis dans l'étuve pendant 24 h à une température bien choisie pour séchage, suivi d'un broyage et tamisage. Qui va nous permettre d'obtenir une distribution granulométrique plus homogène est égal à 500 μm .

2.1 Détermination du temps nécessaire pour le séchage :

2.1.1 Pour l' EPS

On a mis une masse de notre produit après un lavage dans l'étuve à une température jusqu'à fixation de la masse.

Tableau. IV.2: Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage (EPS)

Temps(min)	0	5	10	15	20	25	30	45	60
Masse(g)	80.83	79.30	78.16	76.65	74.84	72.91	70.78	68.81	66.7

Temps(min)	120	1140	1560	1620	1710	1740	1760	1770	1775
Masse(g)	63.31	55.79	46.96	45.97	44.87	44.79	44.70	44.70	44.70

Comme l'indique le tableau.VI.1, le temps nécessaire pour sécher cette masse du matériau est de l'ordre de (29heures 58 min 33s) avec une perte de masse d'environ 54.435%

2.1.2 Pour l' EPB

Une masse de 129.43 g est mis après un lavage dans l'étuve à une température 50°C jusqu'à fixation de la masse.

Tableau. IV.3 : Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage (pin d'el bayadhEPS)

Temps(min)	30	60	90	120	840	920	1020	2220	2280
Masse(g)	114.43	112.44	102.4	83.46	68.46	68.44	68.41	67.95	66.31

Temps(min)	2325	8085	8100	8115
Masse(g)	66.31	65.24	66.20	66.20

Comme l'indique respectivement le tableau. **VI.2**, le temps nécessaire pour sécher cette masse de sorbant est de l'ordre de (135 heures 25 min) avec une perte de masse d'environ 66.6%.

IV. 3 Caractérisation par Spectroscopie IR

3.1 Présentation des spectres IR des EPS et EPB

Le spectre IR dans la **Figure IV.3** montre des bandes d'absorption caractéristiques de la résine naturelle (EPS), et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau. IV.4: Bandes caractéristiques de la résine naturelle (EPS) en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
(ν_{OH} ; $\nu_{\text{N-H}}$)	3188 cm^{-1} - 3452 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique Aliphatique	2968.2 cm^{-1} Elongation 2860.2 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1606.6 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique Aliphatique	1398 cm^{-1} 1517.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1060.8 cm^{-1}

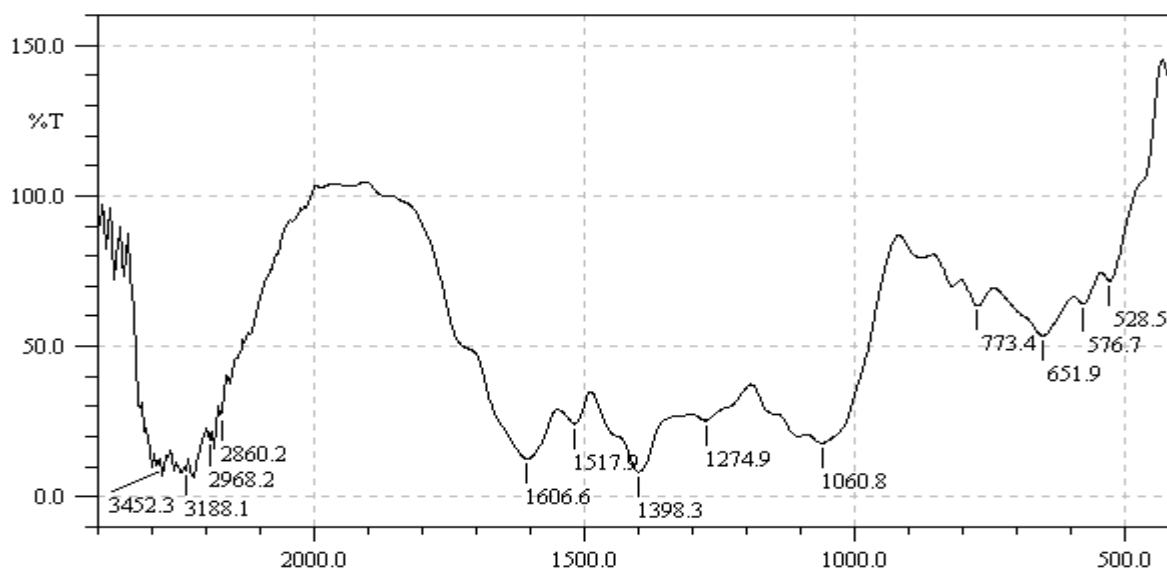


Figure. IV.5: Spectre IR de la résine naturelle (Ecorce de pin de SAIDA):

Partie expérimentale

Le spectre IR dans la **Figure IV.4** montre des bandes d'absorption caractéristiques de la résine naturelle (EPB), et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau. IV.5: Bandes caractéristiques de la résine naturelle (EPB) en IR

Absorption (ν cm^{-1})	Bandes d'absorptions
$(\nu_{\text{OH}} ; \nu_{\text{N-H}})$	3203 cm^{-1} - 3425 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique Aliphatique	3136.0 cm^{-1} Elongation 2931.6 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1598.9 cm^{-1}
$\gamma_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique Aliphatique	1348 cm^{-1} 1400.2 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1066.6 cm^{-1}

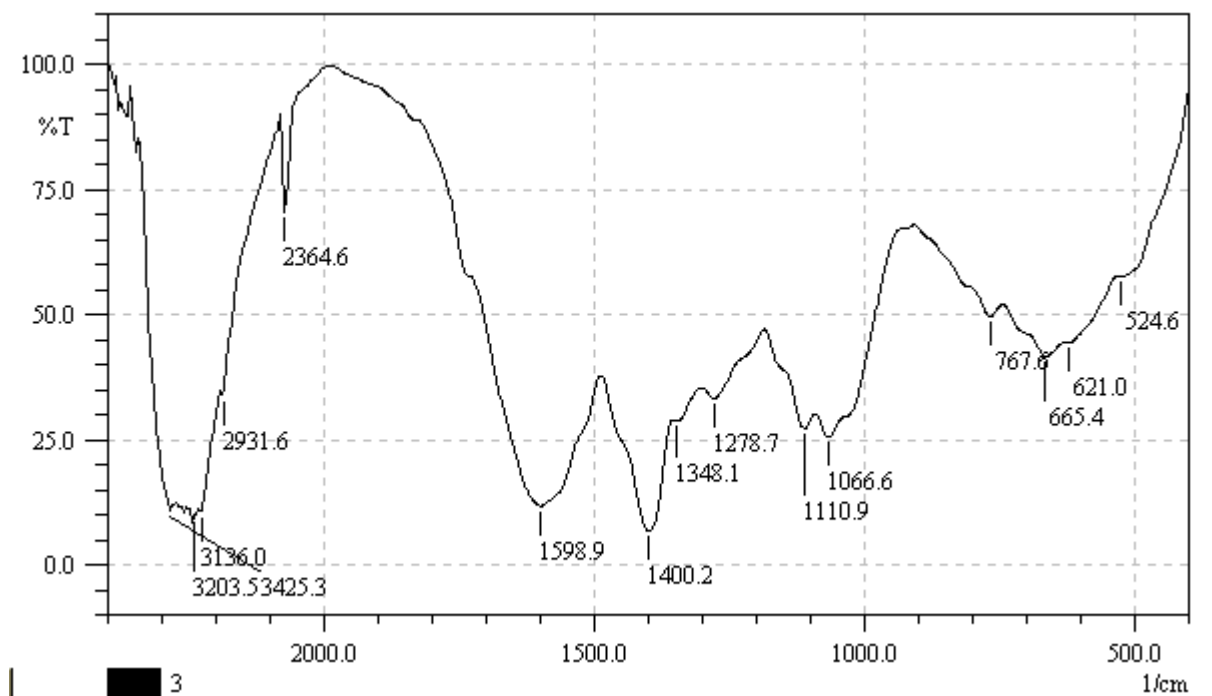


Figure. IV. 6: bandes d'absorptions caractéristiques de la résine naturelle (EPB)

IV. 3.2 Fixation des métaux (Zn II et Sn II Cu II) par EPS :

3.2.1 Etude de la fixation de Zn^{2+} dans la solution du $ZnSO_4$ par EPS:

Tableau.IV.6: Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Zn en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
ν_{OH}	3170 cm^{-1} - 3344 cm^{-1}
ν_{C-H} Aliphatique Aromatique	2929.7 cm^{-1} Elongation 2858.3 cm^{-1} Elongation
$\nu_{C=C}$	1608.77 cm^{-1}
ν_{C-H} Aromatique et cyclique Aliphatique	1400.2 cm^{-1} - 1348.1 cm^{-1} 1591.2 cm^{-1}
ν_{C-O}	1068.5 cm^{-1}
ν_{O-Zn}	$659,6$

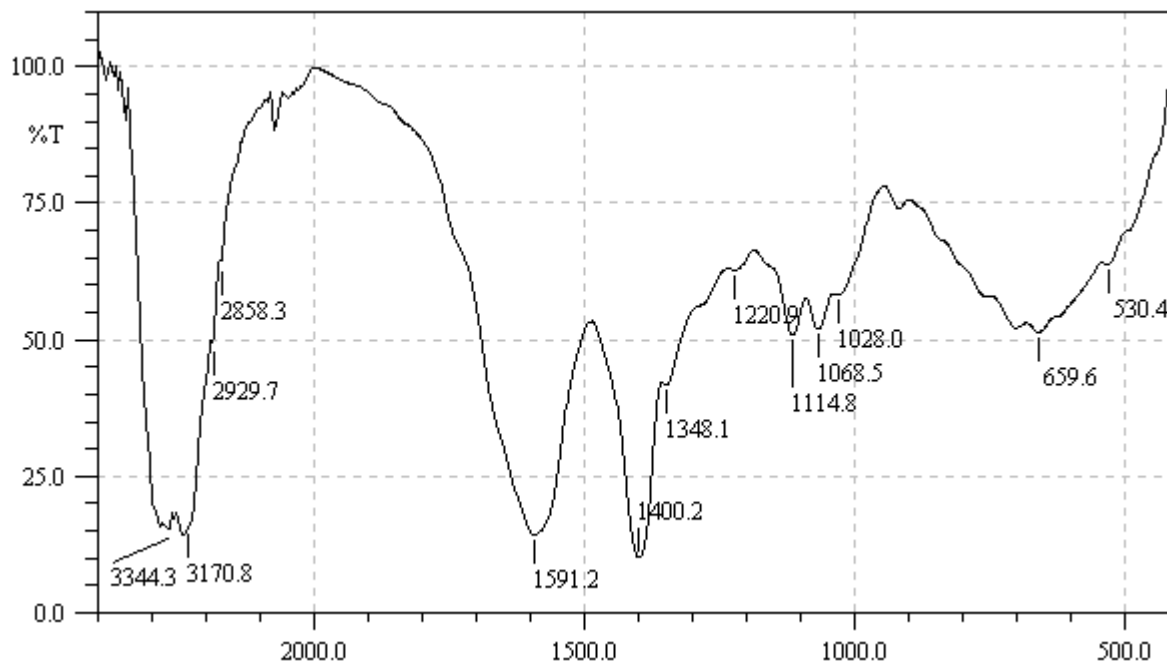


Figure.IV.7: Spectre IR de l'écorce de pin(EPS)- Zn^{2+} .

❖ Le spectre IR de l'écorce de pin en présence de l'ion $Zn(II)$ présente des différences remarquables : Diminution de la largeur de la bande ν_{OH} dans l'intervalle $[3000 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}]$ à cause de la libération des protons H^+ des phénols d'où une création d'une nouvelle liaison

Partie expérimentale

O- métal, l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique à 659.6 cm^{-1} correspondant à la liaison O-Zn due à la grande capacité de la rétention de notre écorce.

3.2.2 Etude de la fixation de Sn^{2+} dans la solution du SnCl_2 :

Tableau.IV.7: Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Sn(II) dans SnCl_2 en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bandes d'absorption
$\nu_{\text{O-H}}$	3301.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	2933.5 cm^{-1} Elongation
Aliphatique	2808.2 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	1396.4 cm^{-1} - 1348.1 cm^{-1}
$\nu_{\text{C=C}}$	1596.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1064.6 cm^{-1}
$\nu_{\text{O-Sn}}$	651.9 cm^{-1} Large

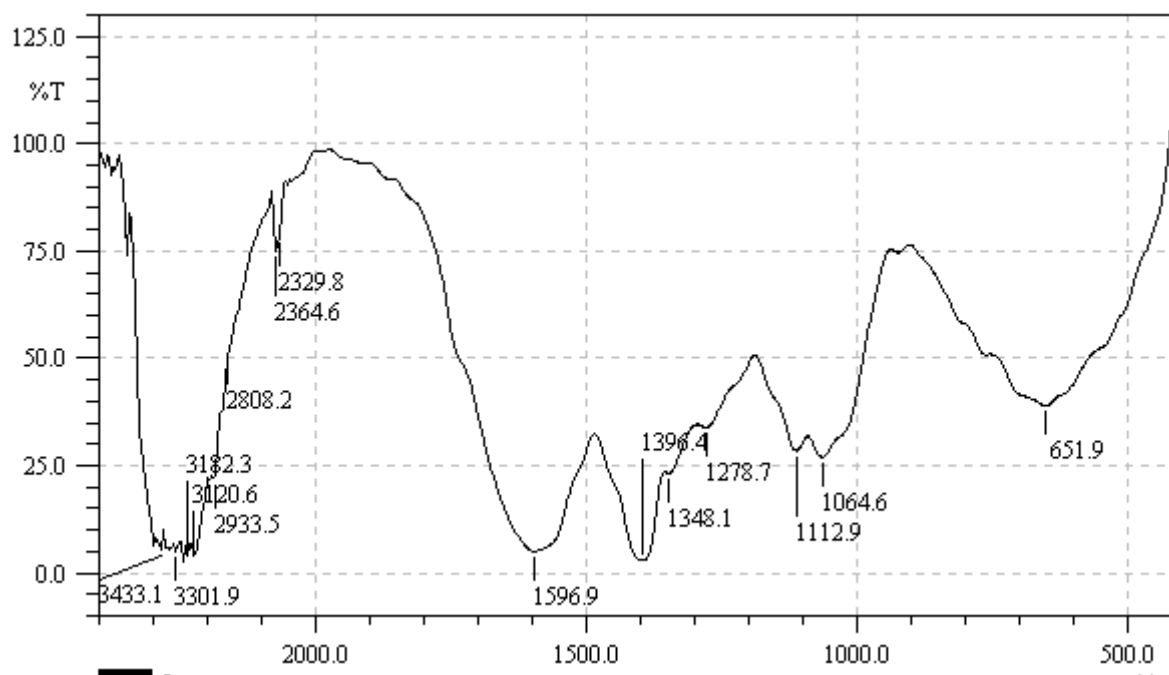


Figure. IV. 8: Spectre IR de l'écorce de pin (EPS)-Sn(II) dans SnCl_2 .

Partie expérimentale

Le spectre IR de l'écorce du pin en présence de l'ion Sn(II) présente différences remarquables : l'apparition d'une bande large à 651.91cm^{-1} correspondant à la liaison O- métal (O-Sn)¹, interprétant la fixation .

3.2.3 Etude de la fixation de Cu^{2+} dans la solution du CuSO_4 par EPS :

Tableau.IV.8 : Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Cu en IR

Absorption ($\nu\text{ cm}^{-1}$)	Bandes d'absorption
$\nu_{\text{O-H}}$	$3456.2\text{-}3184\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	2999.1 cm^{-1} Elongation
Aliphatique	2933.5 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et Aliphatique	$1398.3\text{ cm}^{-1}\text{-}1342.4\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C=C}}$	1596.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1064.6 cm^{-1}
$\nu_{\text{O-Cu}}$	698.2 cm^{-1} Large

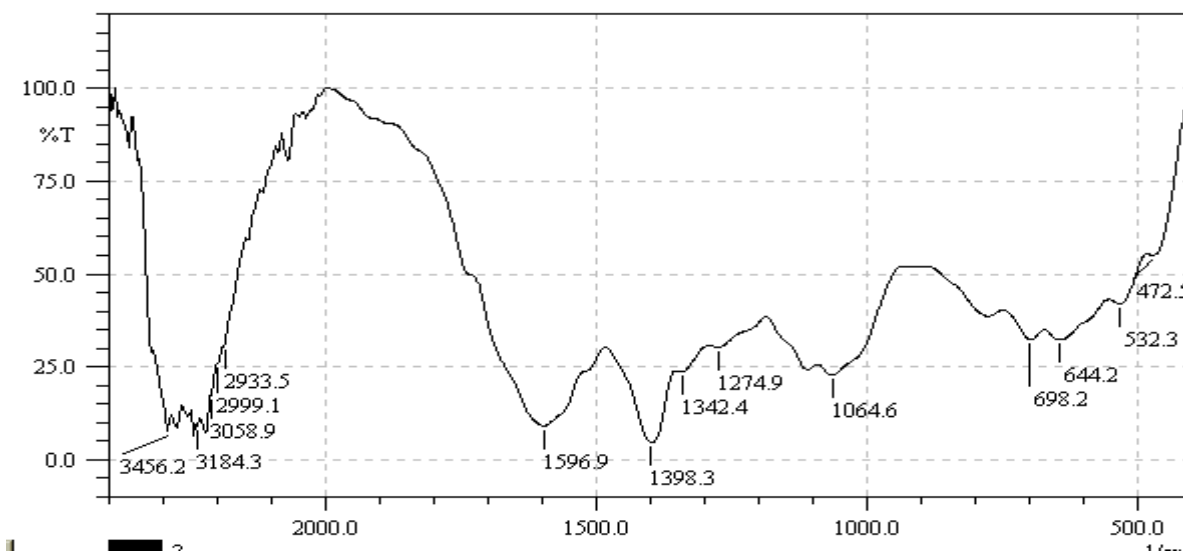


figure. IV. 9: Spectre IR de l'écorce de pin EPS Cu (II) dans CuSO_4

1. Le spectre IR de l'écorce du pin en présence de l'ion Cu (II) présente des différences remarquables : Retrissement de l'intensité de la bande ν_{OH} dans son intervalle ; due à la

¹Schahrazede Aomraoui, A.Terbouche^{1,2} ;K.Beddar¹, S.Djebbar,Q.Benali-Baitich¹, Gilles Bouet³ Ternary cobalt complexes with amino acids :potentiometric study, modelization and solid-state investigation Mediterranean journal of Chemistry 1(3),114-124 ,2011.

Partie expérimentale

présence de fixation du Cu par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans l'écorce et l'apparition d'un nouveau pic à 696.2cm^{-1} correspondant à la liaison O-Cu interprétant la fixation.

3.3 Fixation des métaux (Sn II, Zn II et Cu II) par EPB :

➤ Etude de la fixation de Sn dans la solution du SnCl_2

Tableau. IV.9: Bandes caractéristiques d'écorce de pin-Sn dans SnCl_2 en IR (EPB)

Absorption ($\nu\text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
$\nu_{\text{O-H}}$	$3433.1\text{-}3349\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	2325 cm^{-1} Elongation
Aliphatique	2364.6 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1603.68 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1064.6 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	$1348.1\text{ cm}^{-1}\text{-}1348.7\text{ cm}^{-1}$
Aliphatique	1596.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{O-Sn}}$	651.9 cm^{-1}

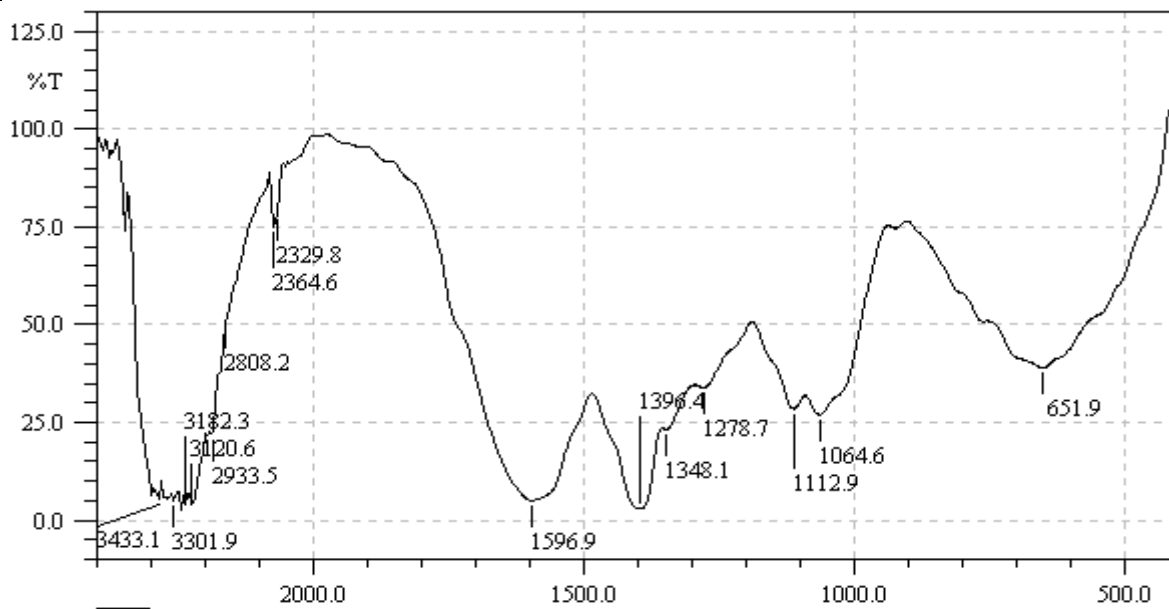


Figure. IV.10: Spectre IR d'écorce de pin-Sn dans SnCl_2

❖ Le spectre IR de l'écorce du pin en présence de l'ion Sn(II) a montré une fixation de ce dernier par l'apparition de la liaison O-Sn représentée par une bande $\nu_{\text{O-Sn}}$

Partie expérimentale

651.9 cm^{-1} et diminution de l'intensité de la bande ν_{OH} dans son interval due à la présence de fixation du Sn par le doublet du groupement hydroxyle existant dans l'écorce.

➤ . Etude de la fixation de Cu dans la solution du CuSO_4 :

Tableau.IV.10: Bandes caractéristiques l'écorce de pin EPB-Cu dans CuSO_4 en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
$\nu_{\text{O-H}}$	3340.5 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$	2360.7 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1614.3 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1091.02 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	1392.5 cm^{-1} -1269.1 cm^{-1}
Aliphatique	1515.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{O-Cu}}$	651.9

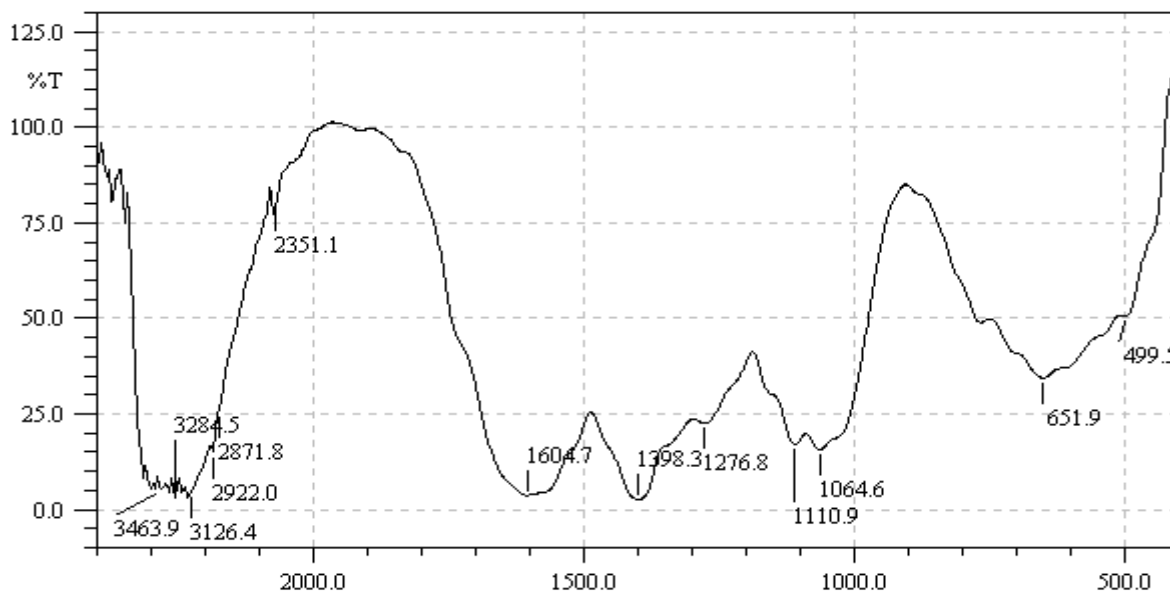


Figure. IV.11: Spectre IR d'EPB-Cu dans CuSO_4

❖ Le spectre IR de l'écorce du pin en présence de l'ion Cu(II) présente des différences remarquables : Diminution de l'intensité de la bande ν_{OH} dans son interval et un

Partie expérimentale

decalage de la bande caracteristique de 3126.4 à 3463.9cm^{-1} due à la fixation du Cu par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existent dans l'écorce ; apparition d'un nouveau pic à $651.9.\text{cm}^{-1}$ correspondant à la liaison O- métal interprétant la fixation .

- Etude de la fixation de Zn dans la solution du ZnSO_4

Tableau. IV.11: Bandes caractéristiques l'écorce de pin EPB-Zn⁺² dans CuSO_4 en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
$\nu_{\text{O-H}}$	3340.5cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$	2360.7 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1614.3 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1091.02 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	1392.5 cm^{-1} - 1269.1 cm^{-1}
Aliphatique	1515.9 cm^{-1}
$\nu_{\text{O-Zn}}$	630.7

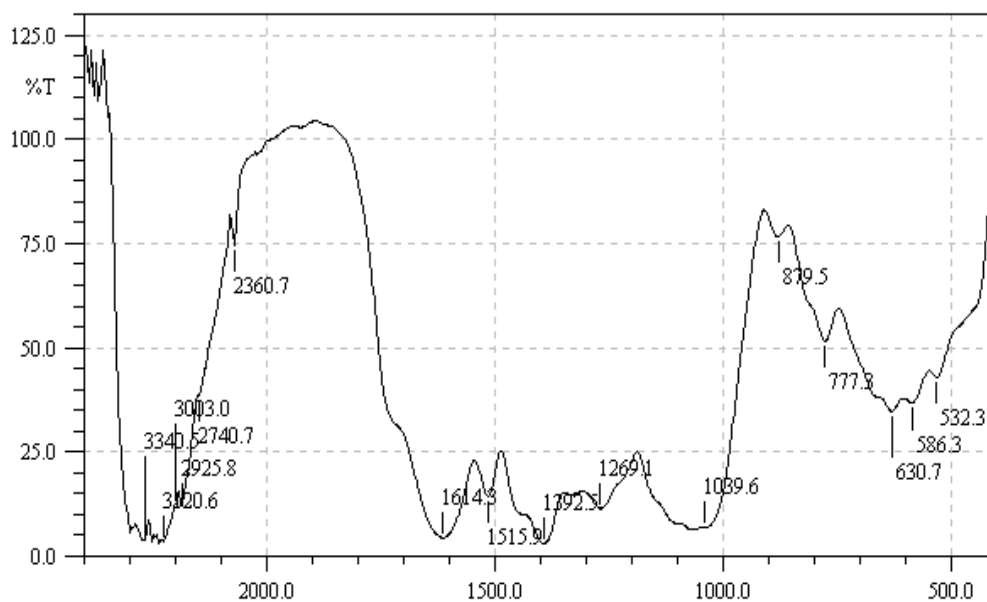


figure. IV. 12: Spectre IR d'écorce de pin B-Zn dans ZnSO_4

- ❖ Le spectre IR de l'écorce du pin en présence de l'ion Zn(II) a montré une fixation de ce dernier par l'apparition de la liaison O-Zn représentée par une bande $\nu_{\text{O-Zn}}$ de

630.7 cm^{-1} et diminution de l'intensité de la bande ν_{OH} dans son interval due à la présence de fixation du Zn par le doublet du groupement hydroxyle existant dans l'écorce.

❖ IV.4 Etude cinétique :

.4.1 Effet du temps de contact et le nombre d'agitation :

On mélange $0,005\text{g}$ de notre résine (EPB) avec 5 ml de solution de chaque métal et en agitant pour des différents temps de 2 à 120 min . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant.

❖ De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 : à $\text{pH} = 6,45$ et à température ambiante

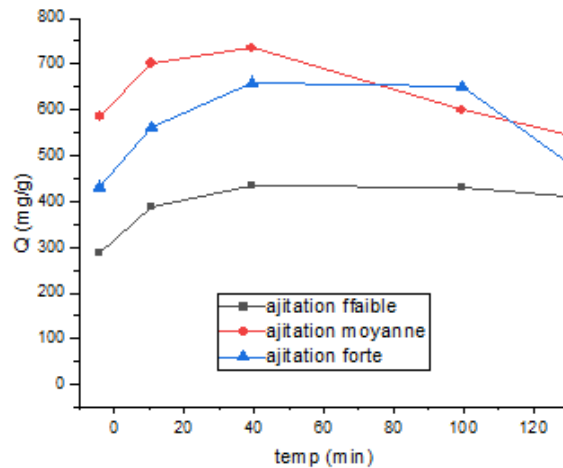


figure. IV. 13: Effet de temps d'agitation du Cu^{2+} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin.

❖ D'après la figure précédente, la cinétique de Cu^{2+} dans le sulfate de cuivre la résine (écorce de pin), a été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant cette étude nous remarquons que le Cu^{2+} a atteint le maximum de la quantité adsorbée par une faible agitation à un temps de contact de 2 minutes.

➤ De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 : à $\text{pH} = 6,63$ et à température ambiante

Figure. IV. 14: Effet de temps d'agitation du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin.

❖ D'après la figure précédente, la cinétique de Sn^{+2} dans chlorure d'étain la résine (écorce de pin), a été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant

cette étude nous remarquons que le Sn^{+2} a atteint le maximum de la quantité adsorbée par une moyenne agitation à un temps de contact de 10 minutes.

➤ **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 : à pH =7,01 et à température ambiante**

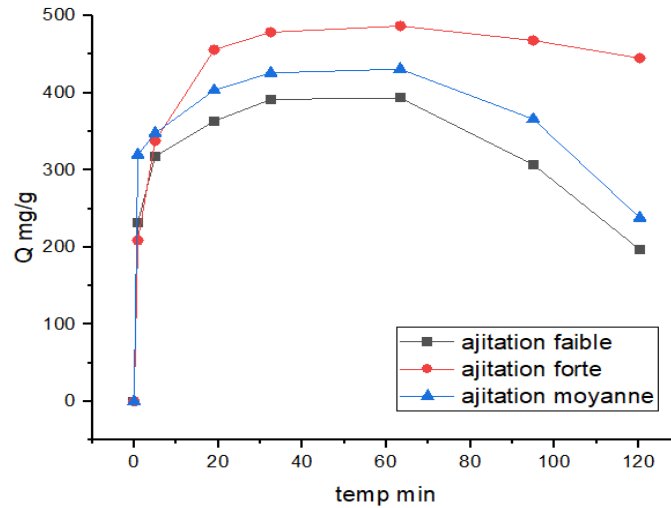


Figure. IV. 15: Effet de temps d'agitation du Zn^{+2} dans le sulfate de zinc par l'écorce de pin

- ❖ L'allure ci-dessus montre la cinétique du zinc dans le s zinc par le sulfate de zinc résine qui présente une quantité maximale adsorbée par une moyenne agitation à un temps de 30 minutes.

4.2 Effet de la masse

➤ **Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :**

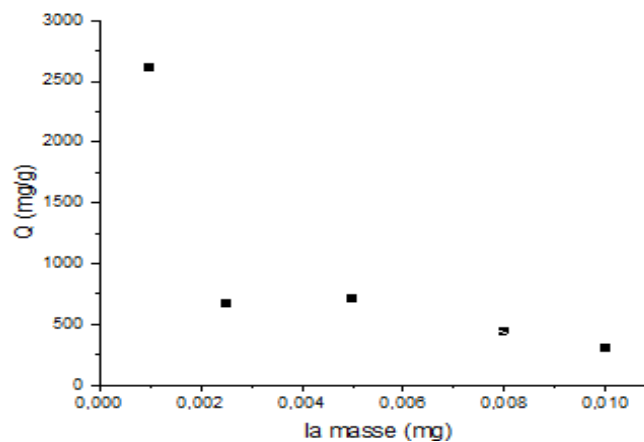


Figure. IV. 16: Effet de masse du Cu^{+2} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin.

- ❖ Nous obtiendrons d'après le graphe qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée qui atteint une masse de 8 mg à un rendement de 68,73 % suivie par une forte diminution

➤ **De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :**

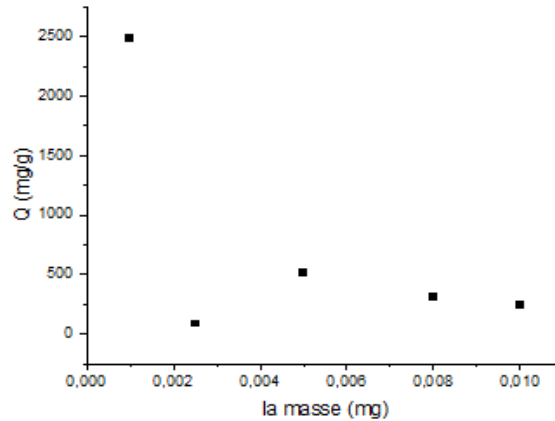


figure. IV. 17: Effet de masse du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin.

- ❖ D'après la courbe ci-dessus, on remarque que la quantité absorbée diminue avec la masse de l'écorce ; l'équilibre de la rétention atteint à un rendement de 46,57 % et une quantité optimale de 0.005g pour l'écorces de pin sera nécessaire pour fixer le maximum du Sn^{+2}
- **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 :**

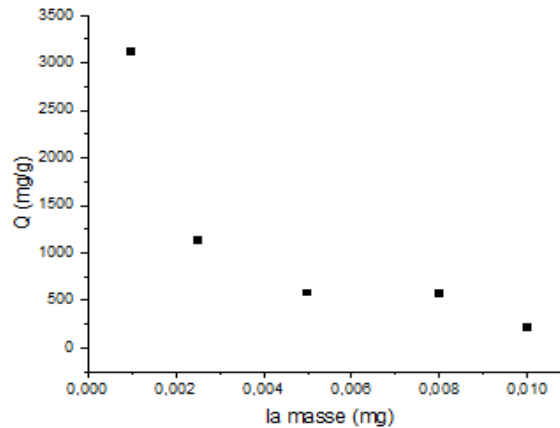


Figure. IV. 18: Effet de masse du Zn^{+2} dans le sulfate de zinc par l'écorce de pin

- ❖ Nous obtiendrons d'après le graphe qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée qui atteint une masse de 8 mg à un rendement de 89,63 % suivie par une forte diminution

4.3 Effet de la concentration

➤ De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :

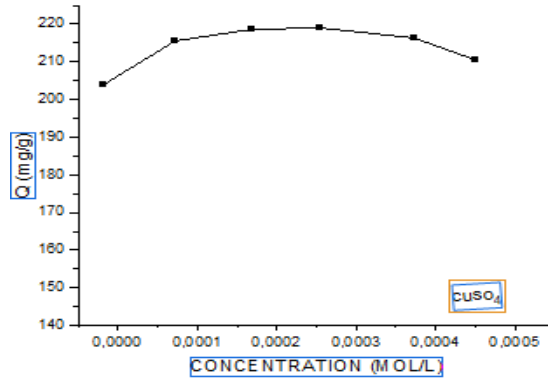


Figure. IV. 19: Effet de la concentration sur la rétention du Cu^{2+} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin

❖ Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une faible augmentation de la quantité adsorbée maximale correspondante une concentration du cuivre de 10^{-4} mol/l avec un rendement élevé de 24.23%

✓ Isotherme d'adsorption

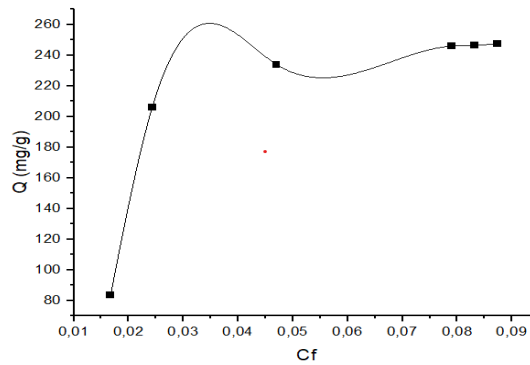


Figure. IV. 20: Isotherme de sorption de Cu^{2+} dans CuSO_4

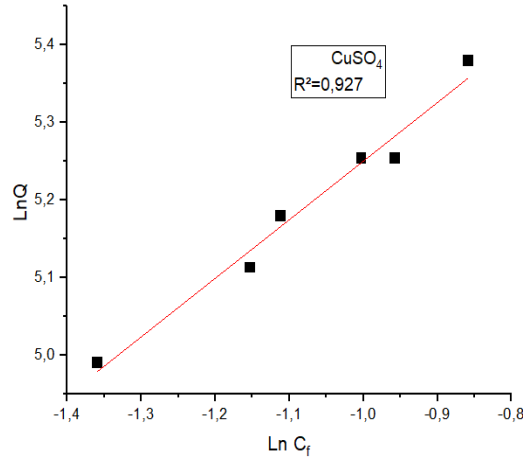


Figure. IV. 21: isotherme de Freundlich de Cu^{+2} Dans $CuSO_4$

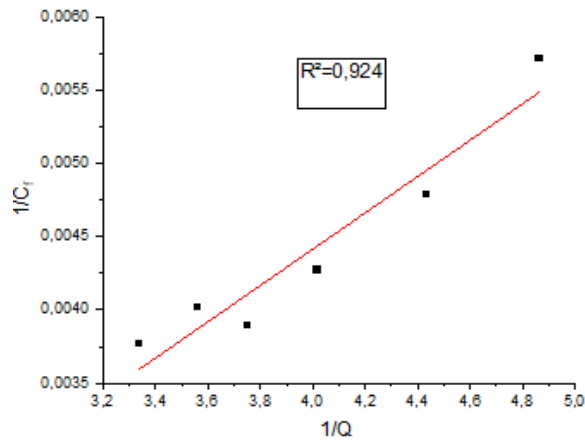


Figure. IV. 22: isotherme de Langmuir de Cu^{+2} Dans $CuSO_4$

➤ De Sn^{+2} dans la solution de $SnCl_2$:

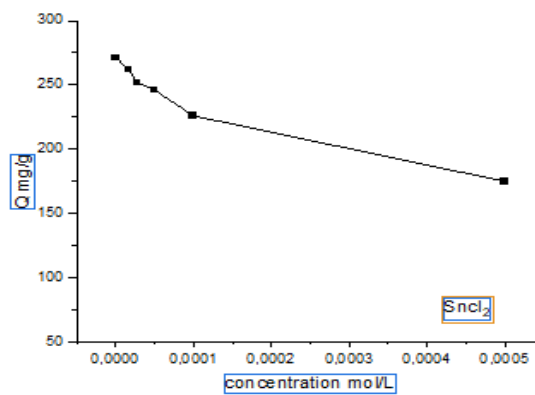


Figure. IV. 23: Effet de concentration du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une faible diminution de la quantité adsorbée maximale correspondante une concentration du cuivre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/ L.

✓ **Isotherme d'adsorption**

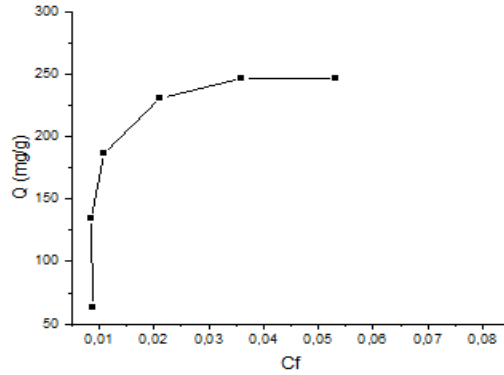


Figure. IV. 24: Isotherme de sorption de Sn^{2+} dans SnCl_2

➤ **De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :**

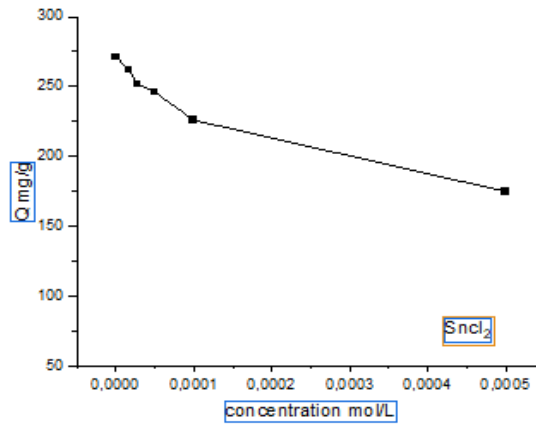


Figure. IV. 25: Effet de concentration du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une faible diminution de la quantité adsorbée maximale correspondante une concentration du cuivre de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/ L.

✓ Isotherme d'adsorption

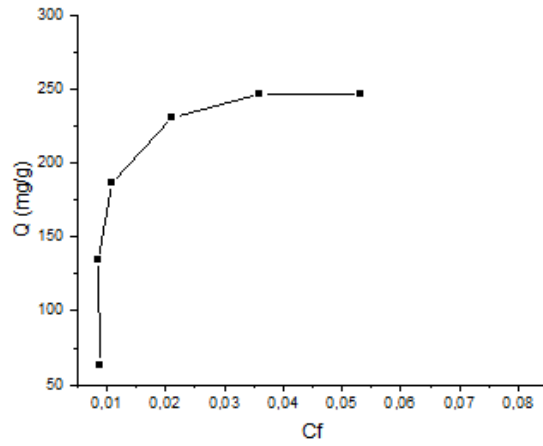


Figure. IV.26: Isotherme de sorption de Sn^{2+} dans SnCl_2

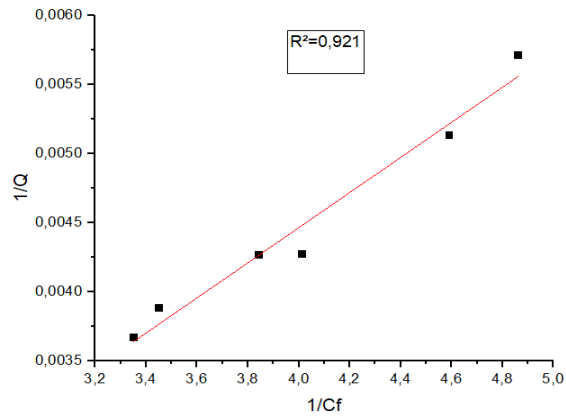


Figure. IV. 27: isotherme de Langmuir de Sn^{+2} Dans SnCl_2

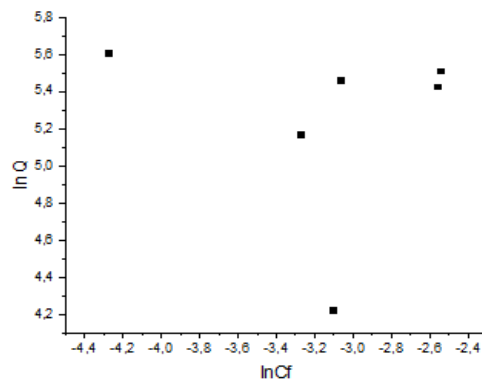


Figure. IV.28: isotherme de Freundlich de Sn^{+2} Dans SnCl_2

➤ De Zn^{2+} dans la solution de $ZnSO_4$:

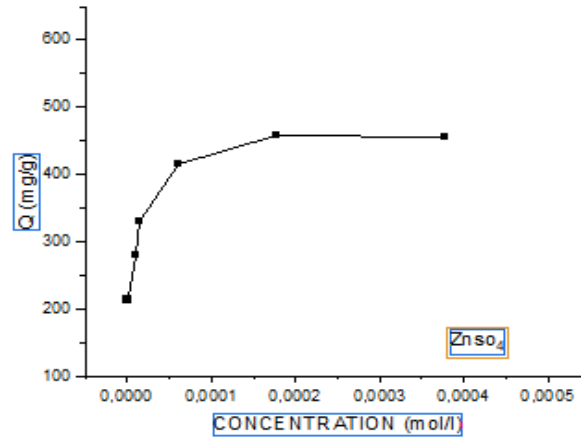


Figure.IV.29: Effet de concentration du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ La courbe nous montre que les valeurs sont voisines mais on peut dire que la valeur de (573,125) ($R=96,05\%$), peut-être considéré comme maximum

✓ Isotherme d'adsorption

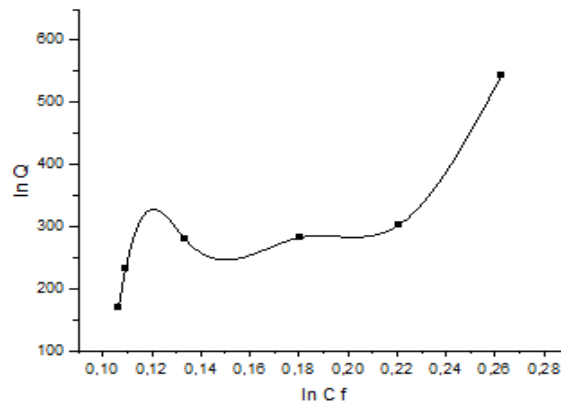


Figure.IV.30: Isotherme de sorption de Zn^{2+} dans $ZnSO_4$

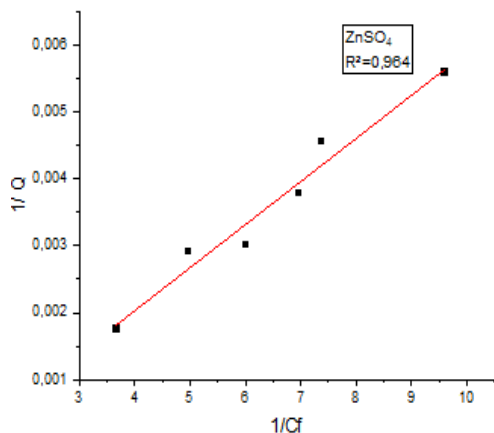


Figure. IV. 31: isotherme de Langmuir de Zn^{+2} dans $ZnSO_4$

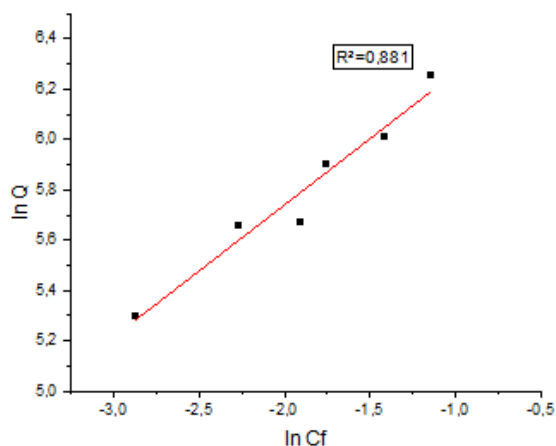


Figure. IV. 32: isotherme de Freundlich de Zn^{+2} Dans $ZnSO_4$

Tableau. IV.12: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption

Composés organiques	Langmuir		Freundlich	
	Q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	K_F ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$) $1/n$	$1/n$
$CuSO_4$	0,18546	0,00647	0,444247	1,091988
$SnCl_2$	0,225124	4,859548	3,236246	5,5678
$ZnSO_4$	0,14721	3,573118	0,321543	86,40106

4.4 Effet de pH

➤ De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :

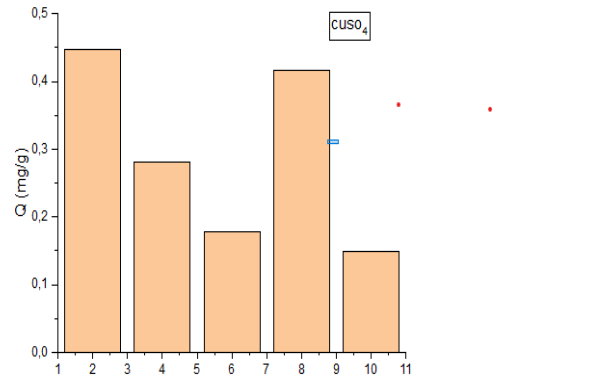


Figure.IV.33: Effet de pH du Cu^{2+} dans le cuivre de sulfate par l'écorce de pin



l

lure de la courbe ci-dessus confirme que la quantité adsorbée maximal c'est (244,375 mg/g) à un pH de 6, confirmant le pH favorable de la réalisation de adsorption proche du pH du milieu.

➤ De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :

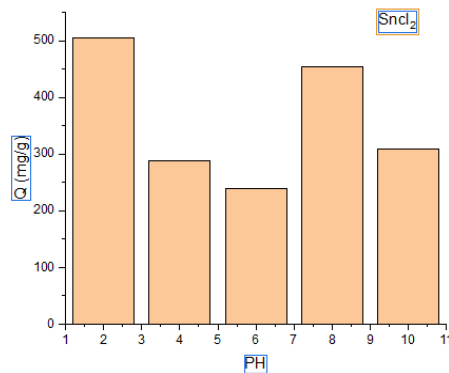


Figure. IV. 34: Effet de pH du Sn^{2+} dans le chlorure d'étain par l'écorce de pin

Partie expérimentale

- ❖ On constate d'après la courbe de la cinétique de rétention du Sn^{2+} dans SnCl_2 sur l'écorce du pin utilisés à différents phis, que le phi audébut atteint le maximum à une Quantité adsorbée de 505mg/g et d'un rendement de 48,20 %.

➤ **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 :**

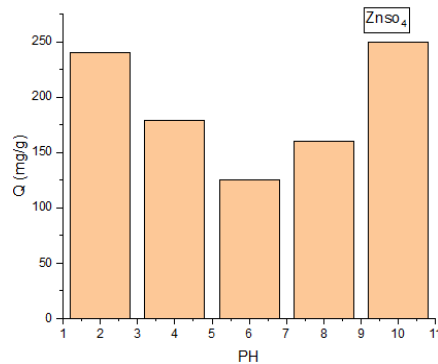


Figure. IV. 35: Effet de pH du Zn^{2+} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ On remarque que la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteint le maximum d'un rendement élevé de 36,25% à un pH=2, donc notre expérience est favorable dans un milieu acid

4.5 Effete de la temperature

➤ **De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :**

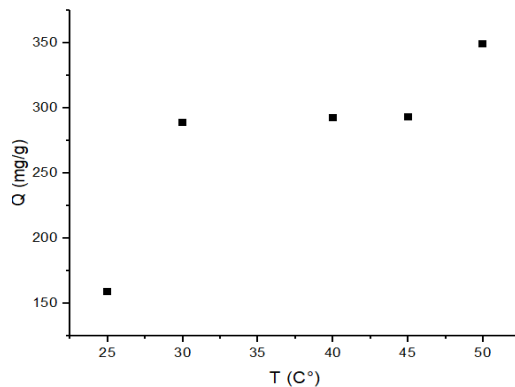


Figure. IV. 36: Effet de Température du Cu^{2+} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin

- ❖ Comme le montre la figure 4.18, plus la température augmente plus la quantité de Cuivre sorbe à l'équilibre est augmenté (158,75 mg/g (T =25°C) et ; 349,375 mg/g (T =50°C) ceci indique qu'on est en présence d'un phénomène de sorption endothermique.

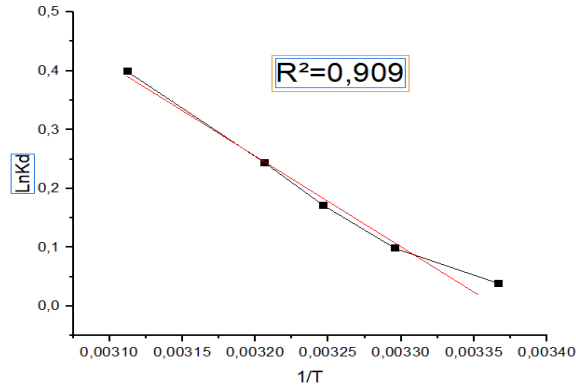


Figure. IV. 37: Evolution de Ln K_d en fonction de l'inverse de la température

➤ De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :

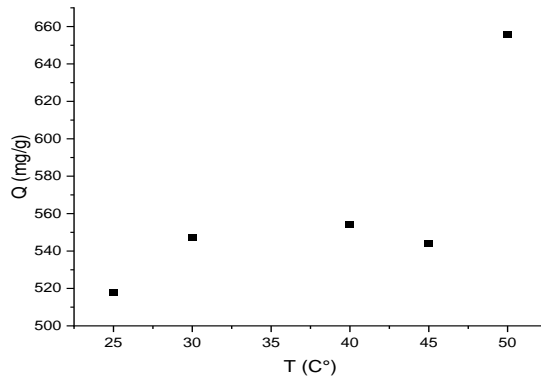


Figure. IV. 38: Effet de Température du Sn^{+2} dans le par l'écorce de pin

- Comme le montre la figure 4.19, plus la température augmente plus la quantité d'étain sorbe à l'équilibre est augmenté (518 mg/g ($T = 25^\circ\text{C}$) et 656 mg/g ($T = 50^\circ\text{C}$) ceci indique qu'on est en présence d'un phénomène de sorption endothermique

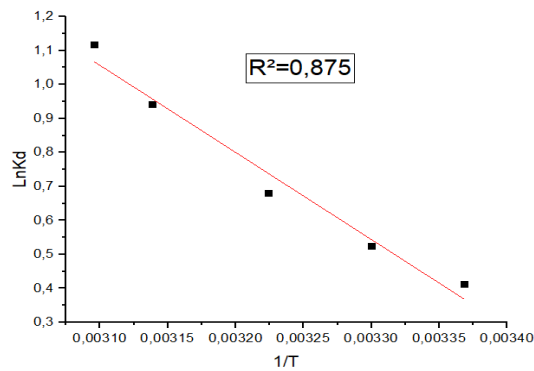


Figure. IV.39: Evolution de Ln K_d en fonction de l'inverse de la température

➤ De Zn^{2+} dans la solution de $ZnSO_4$:

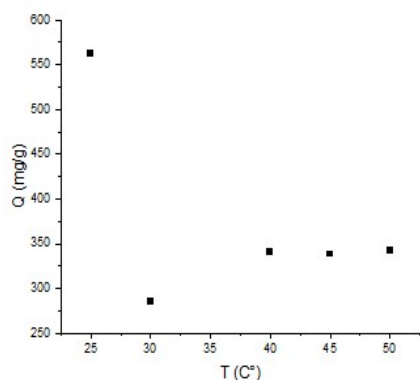


Figure. IV. 40: Effet de Température du Zn^{+2} dans le par l'écorce de pin

- ❖ La figure en haut représente une augmentation de quantité adsorbée qui atteint le maximum à une température de 25°C, suivie par une forte diminution qui est inversement proportionnelle avec la température

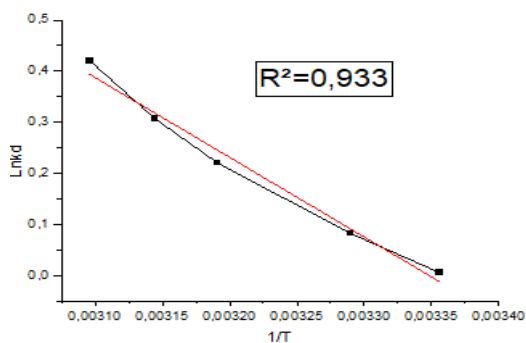


Figure. IV. 41: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température

Tableau. IV.12:Détermination des paramètres de etude thermodynamique

Paramètre	A	b	ΔH	ΔS	ΔG
$CuSO_4$	305,75	0,983	305,75	8,16873	-2128,53
$SnCl_2$	345,88655	1,11796	2874,317	9,290248	105,8234
$ZnSO_4$	117,0486	0,37653	44,07232	3,128964	-888,359

IV .5.1 Effet du temps de contact et le nombre d'agitation:

On mélange 0,005g de notre résine (EPS) avec 5 ml de solution de chaque métal et en agitant pour des différents temps de 2 à 120 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant.

❖ De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 : à pH =6,45 et à température ambiante

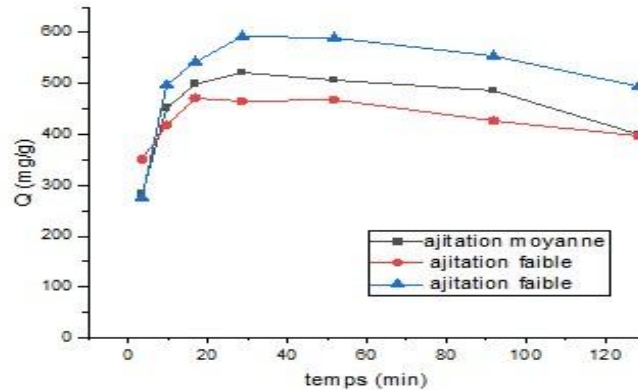


Figure. IV. 42: Effet de temps d'agitation du Cu^{+2} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin.

❖ D'après la figure précédente, la cinétique de Cu^{2+} dans le sulfate de cuivre la résine (écorce de pin), a été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant cette étude nous remarquons que le Cu^{+2} a atteint le maximum de la quantité adsorbée par une faible agitation à un temps de contact de 10 minutes.

❖ De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 : à pH =6,63 et à température ambiante

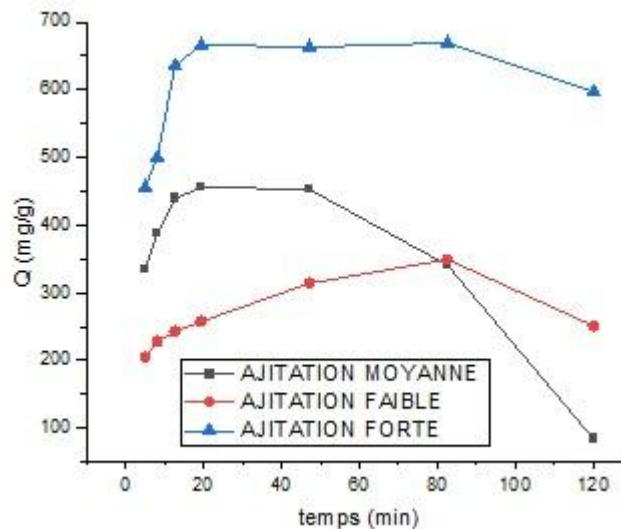


Figure. IV. 43: Effet de temps d'agitation du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin.

- ❖ D'après la figure précédente, la cinétique de Sn^{+2} dans chlorure d'étain la résine (écorce de pin), a été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant cette étude nous remarquons que le Sn^{+2} a atteint le maximum de la quantité adsorbée par une moyenne agitation à un temps de contact de 10 minutes.

➤ **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 : à pH =7,01 et à température ambiante**

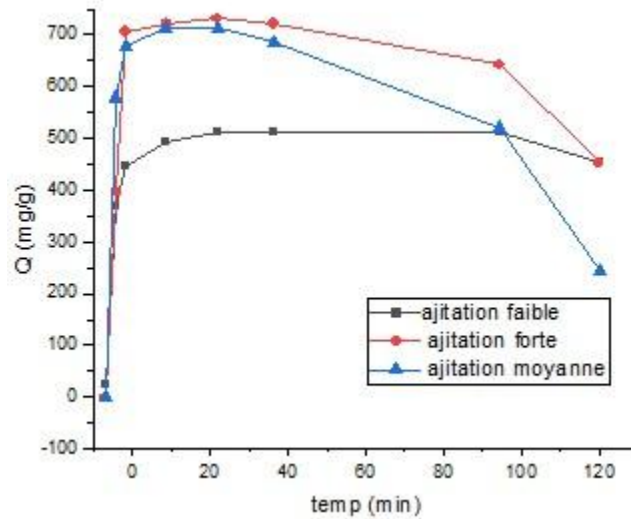


Figure.IV.44: Effet de temps d'agitation du Zn^{+2} dans le sulfate de zinc par l'écorce de pin

- ❖ L'allure ci-dessus montre la cinétique du zinc dans le sulfate de zinc par la résine qui présente une quantité maximale adsorbée par une moyenne agitation à un temps de 30 minutes .

5,2 Effet de la masse

➤ **Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :**

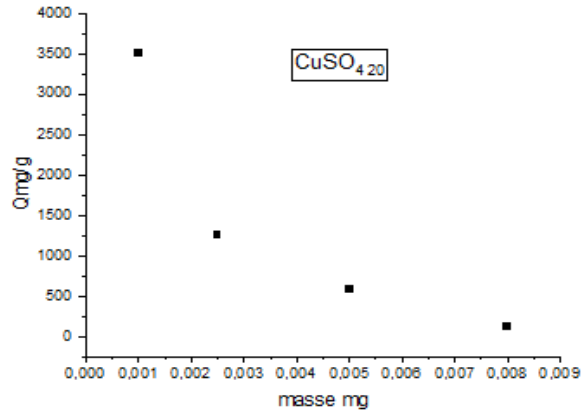


Figure. IV. 45: Effet de masse du Cu^{+2} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin.

- ❖ Nous obtiendrons d'après le graphe qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée qui atteint une masse de 1 mg à un rendement de 68,40% suivie par une forte diminution

➤ **De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :**

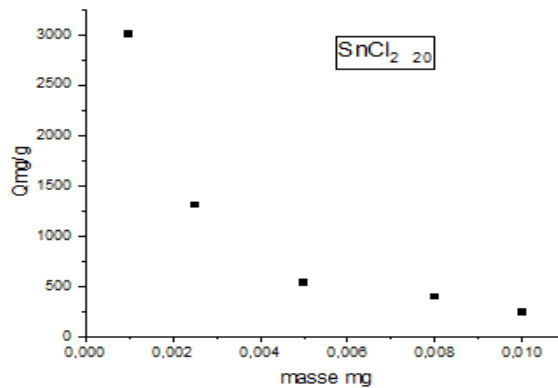


Figure.IV.46: Effet de masse du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ D'après la courbe ci-dessus, on remarque que la quantité absorbée diminue avec la masse de l'écorce ; l'équilibre de la rétention atteint à un rendement de 61,95 % et une quantité optimale de 0.0025g pour l'écorces de pin sera nécessaire pour fixer le maximum du Sn^{+2}

➤ **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 :**

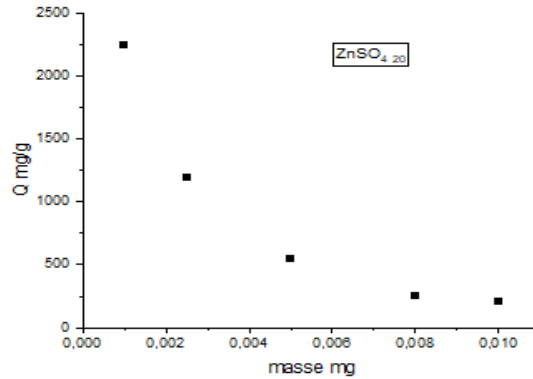


Figure. IV. 47: Effet de masse du Zn^{+2} dans le sulfate de zinc par l'écorce de pin

- ❖ Nous obtiendrons d'après le graphe qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée qui atteint une masse de 8 mg à un rendement de 89,63 % suivie par une forte diminution

5.3 Effet de la concentration

➤ De Cu^{2+} dans la solution de $CuSO_4$:

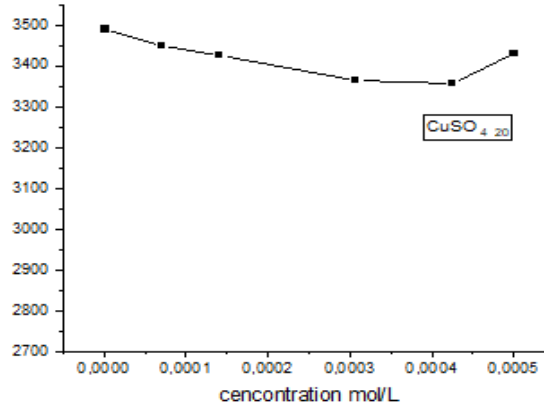


Figure. IV. 48: Effet de la concentration sur la rétention du Cu^{+2} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin

- ❖ Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une faible diminution de la quantité adsorbée maximale correspondante une concentration du t de 10^{-4} mol/l avec un rendement élevé de 66.86%

✓ Isotherme d'adsorption

Partie expérimentale

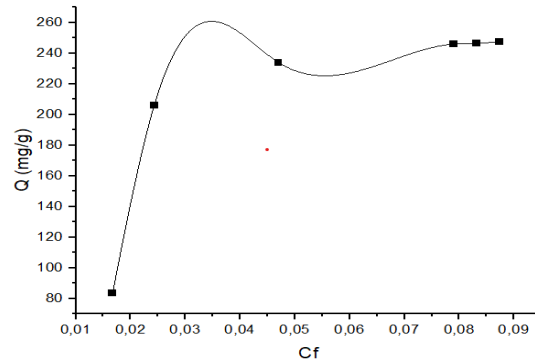


Figure. IV. 49: Isotherme de sorption de Cu^{2+} dans CuSO_4

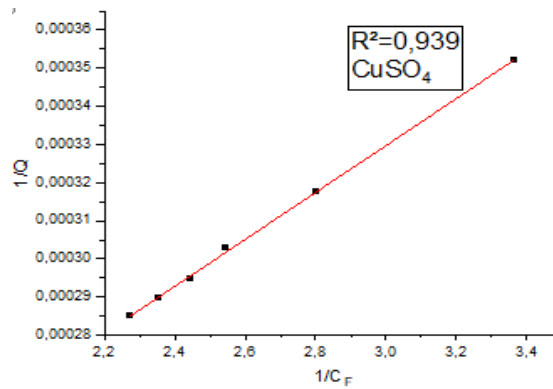


Figure.IV.50: isotherme de Langmuir de Cu^{+2} dans CuSO_4

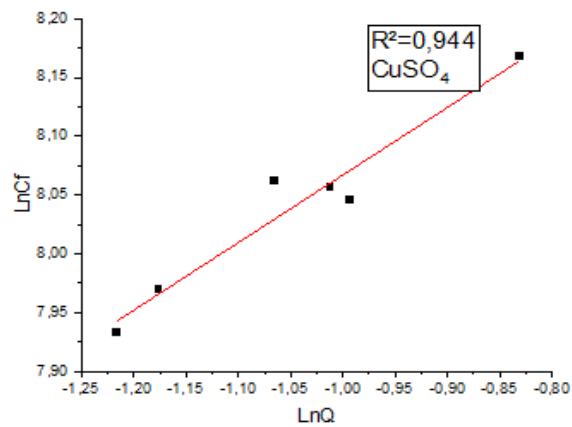


Figure.IV.51: isotherme de Freundlich de Cu^{+2} Dans CuSO_4

➤ De Sn^{+2} dans la solution de SnCl_2 :

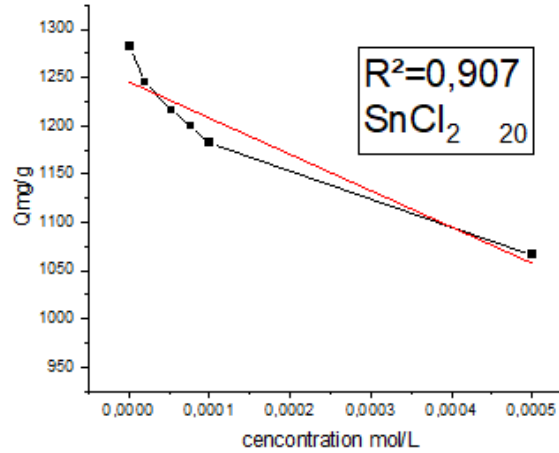


Figure.IV.52: Effet de concentration du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une diminution de la quantité adsorbée maximale correspondante une concentration du Cobalt de 10^{-6} mol/l avec un rendement élevé de 50.03%

➤ Isotherme d'adsorption

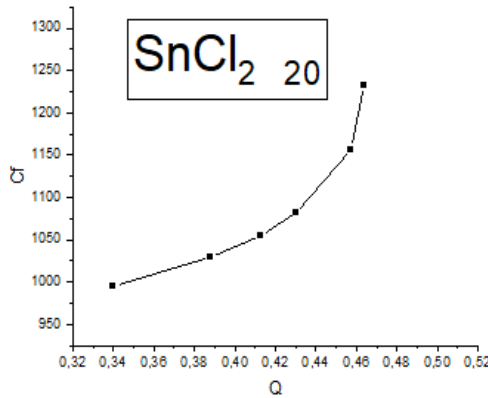


Figure.IV.53: Isotherme de sorption de Sn^{2+} dans Sncl_2

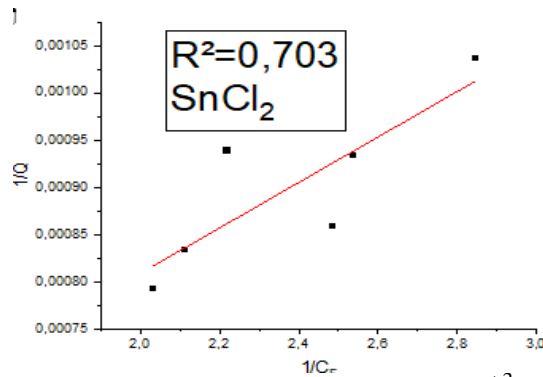


Figure.IV.54: isotherme de Langmuir de Sn^{+2} dans Sncl_2

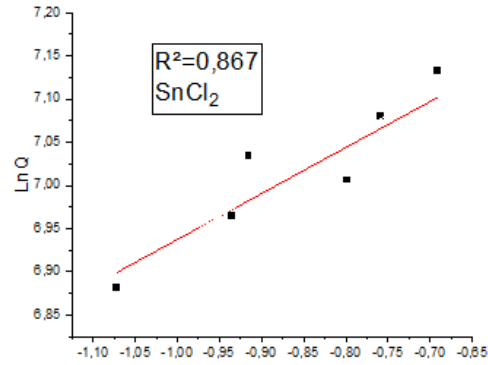


Figure. IV. 55: isotherme de Freundlich de Sn^{+2} Dans SnCl_2

➤ **De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4 :**

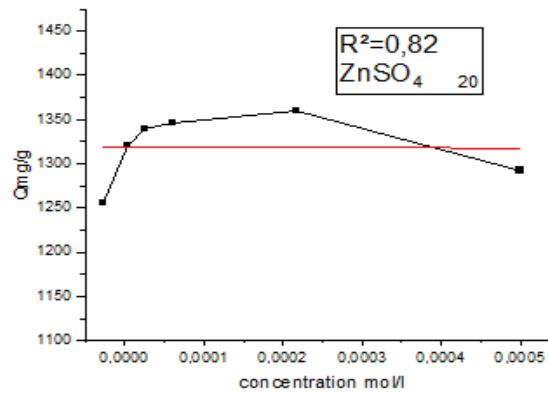


Figure. IV. 56: Effet de concentration du Sn^{+2} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ La courbe nous montre que les valeurs sont voisines mais on peut dire que la valeur de (1444) ($R=70,94$), peut-être considéré comme maximum
- ❖ **Isotherme d'adsorption**

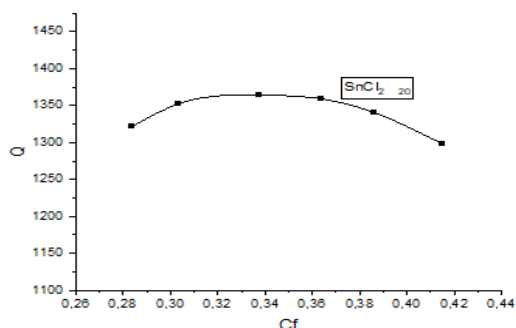


Figure.IV.57: Isotherme de sorption de Zn^{2+} dans $ZnSO_4$

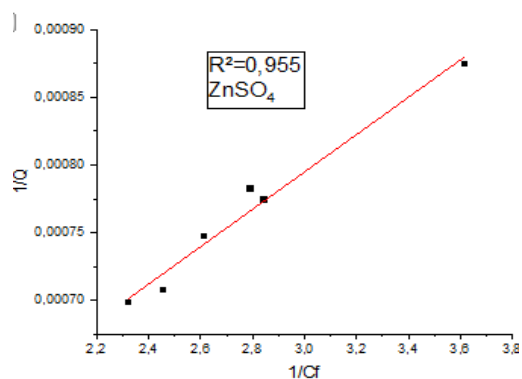


Figure. IV. 58: isotherme de Langmuir de Zn^{+2} dans $ZnSO_4$

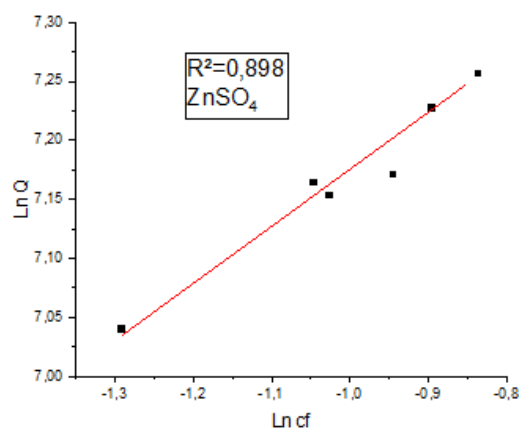


Figure. IV. 59: isotherme de Freundlich de Zn^{+2} Dans $ZnSO_4$

Tableau. IV.13: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption

Composés organiques	Langmuir		Freundlich	
	Q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	K_F ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$) ¹⁾	1/n
$CuSO_4$	0,078546	765196,2	1,75454	5586,119
$SnCl_2$	0,306018	25,58319	1,698889	1850,812

Partie expérimentale

ZnSO ₄	0,262558	5,25495	2,063771	2121,991
-------------------	----------	---------	----------	----------

5.4 Effet de pH :

➤ De Cu²⁺ dans la solution de CuSO₄ :

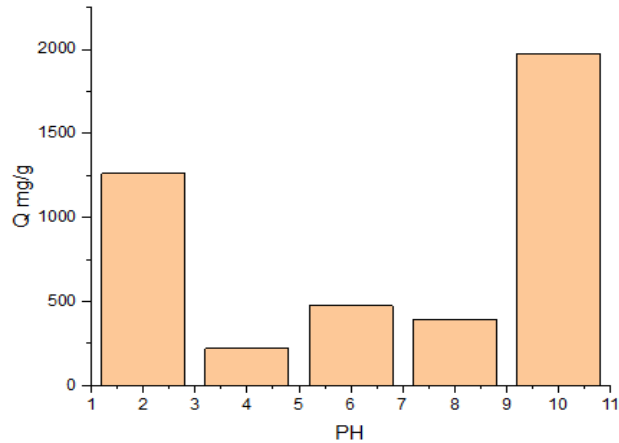


Figure.IV.60: Effet de pH du Cu²⁺ dans le cuivre de sulfate par l'écorce de pin

❖ Allure de la courbe ci-dessus confirme que la quantité adsorbée maximal c'est (1975 mg/g) à un pH de 10, confirmant le pH favorable de la réalisation d'adsorption proche du pH du milieu

➤ De Sn⁺² dans la solution de SnCl₂ :

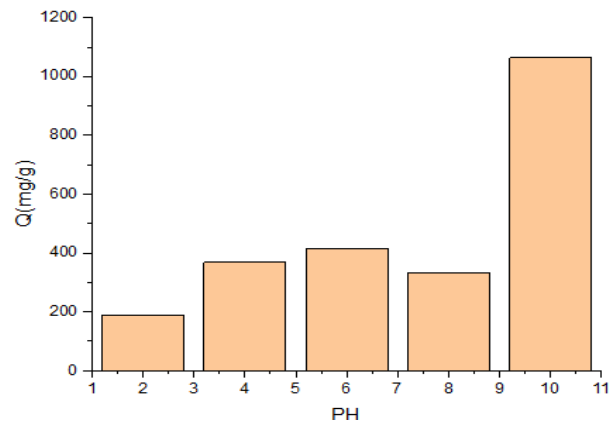


Figure.IV.61: Effet de pH du Sn²⁺ dans le chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ On constate d'après la courbe de la cinétique de rétention du Sn^{2+} dans SnCl_2 sur l'écorce du pin utilisés à différents pH, que le pH au début atteint le maximum à une quantité adsorbée de 1064 mg/g et d'un rendement de 51,28 %.

➤ De Zn^{2+} dans la solution de ZnSO_4

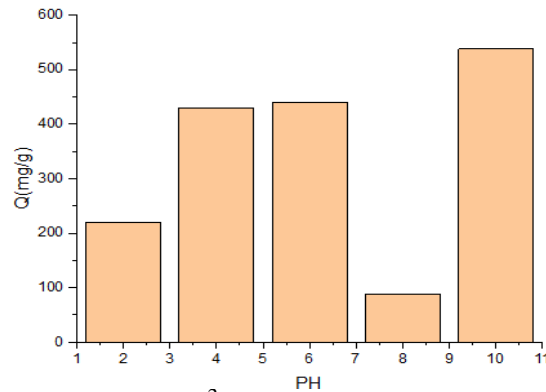


Figure.IV.62: Effet de pH du Zn^{2+} dans chlorure d'étain par l'écorce de pin

- ❖ On remarque que la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre le maximum d'un rendement élevé de 36,25% à un pH=10, donc notre expérience est favorable dans un milieu basique

5.5 Effete de la température

➤ De Cu^{2+} dans la solution de CuSO_4 :

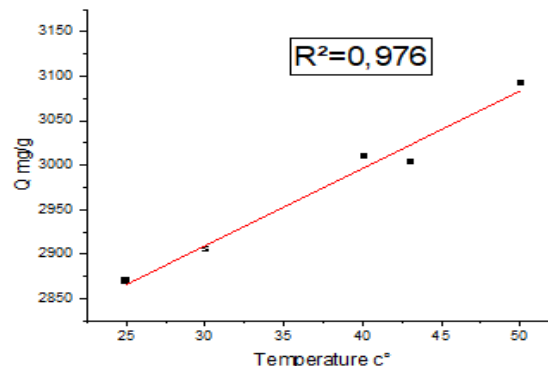


Figure.IV.63: Effet de Température du Cu^{2+} dans le sulfate de Cuivre par l'écorce de pin

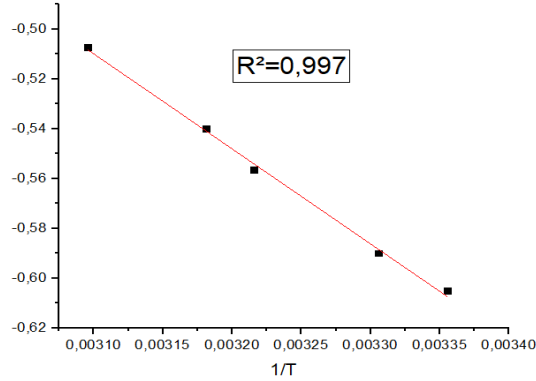


Figure.IV.64:: Evolution de Ln K_d en fonction de l'inverse de la température

➤ De Sn⁺² dans la solution de SnCl₂ :

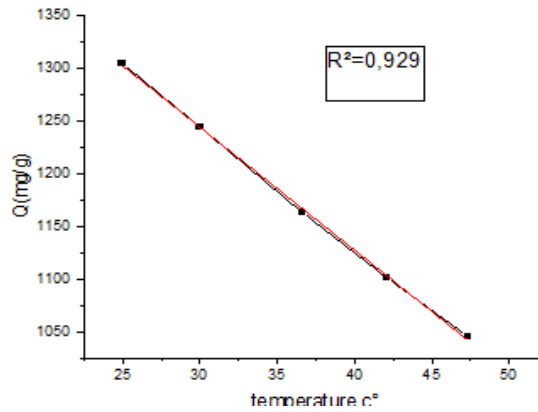


Figure.IV.65: Effet de Température du Sn⁺² dans le par l'écorce de pin

- ❖ Comme le montre la figure IV.65, plus la température augmente plus la quantité de étain sorbe à l'équilibre est augmenté (1304mg/g) (T =25°C) et 1324 mg/g (T =30°C) ceci indique qu'on est en présence d'un phénomène de sorption endothermique .

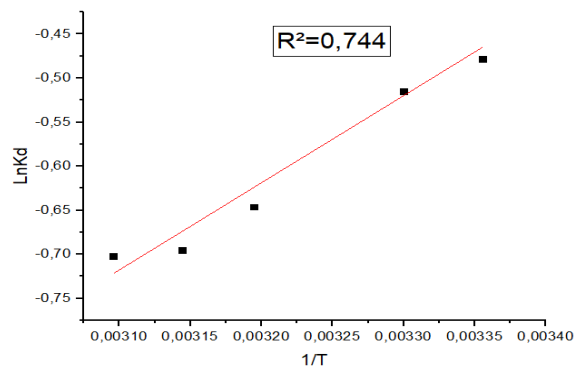


Figure.IV.66: : Evolution de Ln K_d en fonction de l'inverse de la température

❖ De Zn^{2+} dans la solution de $ZnSO_4$:

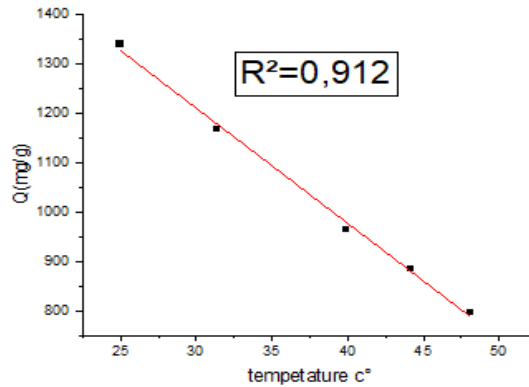


Figure.IV.67: Effet de Température du Zn^{+2} dans le par l'écorce de pin

❖ La figure en haut représente une augmentation de quantité adsorbée qui atteint le maximum à une température de 25°C, suivie par une forte diminution qui est inversement proportionnelle avec la température

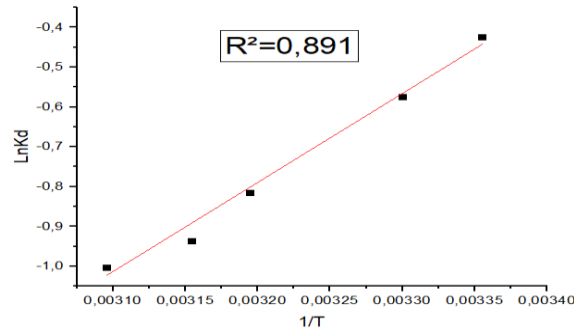


Figure.IV.68:: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température

Tableau. IV. 14 Détermination des paramètres de étude thermodynamique

paramètre	a	b	ΔH	ΔS	ΔG
$CuSO_4$	381,3737	0,67233	3169,216	5,587062	3169,198
$SnCl_2$	989,2653	-3,78445	8220,794	-31,4488	17749,77
$ZnSO_4$	2236,589	-7,94665	18586,06	69,0561	-1992,66

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons à la dépollution de l'eau de quelques métaux choisis (Cu^{2+} , Zn^{2+} et le Sn^{2+}) par des résines naturelles (EPS et EPB), qui possèdent des groupements fonctionnels responsable à la fixation de nos polluants. Les résultats obtenus confirment que nos adsorbants ont des capacités de la rétention des micropolluants avec des taux d'adsorption variable dépendants du métal considéré. Les spectres IR de l'écorce de pin et les liaisons (O-Cu, O-Sn et O-Zn) présentent des différences remarquables de la diminution de l'intensité de la bande du groupement hydroxyle à cause de la libération des protons H des phénols d'où une création d'une nouvelle liaison O-métal due à la grande capacité de fixation de notre écorce ; et aussi l'apparition des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques (O-Cu ; O-Zn et O-Sn).

- L'influence sur l'adsorption de différents paramètres telle que l'effet de masse, l'effet de temps de contact, l'effet du pH et de la température. Les paramètres ont été optimisés pour l'obtention d'une meilleure adsorption. Pour l'écorce du pin la rétention est favorisée par un temps de contact de ($t = 20$ min, $t = 2$ min et $t = 10$ min) et une agitation moyenne pour le ZnSO_4 , CuSO_4 et SnCl_2 successivement, mais le Zn dans ZnSO_4 et le Sn dans SnCl_2 nécessitent une même concentration de ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ mg/l) et $5 \cdot 10^{-4}$ mg/l pour le Cu. On ce qui concerne l'effet de masse sur la fixation on remarque que Zn et Cu ont la même masse ($m = 0,008$ mg/g) tandis que le Sn a une masse de (0,005 mg/g).

Le pH du milieu n'a pas une influence notable sur le taux d'adsorption.

Pour les isothermes on constate que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale ; l'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc une formation de monocouche à capacité maximal de rétention du Zn^{2+} par ce matériau EPB est d'environ 8 mg/g. En général : la température a un effet majeur sur le processus de rétention, or cette augmentation favorise la diffusion des molécules d'ions à travers les pores interne et la couche externe. Grace aux résultats, nous avons constaté que EPB est plus adsorbant que EPS.