

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 البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou
Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département génie des procédès de l'environnement

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de

MASTER En : génie des procédès

Spécialité : génie des procédès de l'environnement

Par : - Sakhraoui Aicha
- Lamri Chahra

Sujet

Adsorption d'un polluant inorganique : cuivre par le charbon actif

Soutenu publiquement, le 15/06/23 , devant le jury composé de :

Mr HELLATI Abdelhak	Pr	Univ-BBA	Président
Mme FAID Hayet	MCA	Univ-BBA	Examinateur
M/Mme BAHAH Salah	MCB	Univ-BBA	Encadrant

Année Universitaire 2022/2023



Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Nos remerciements spéciaux vont au Docteur **Bahah salah** notre encadreur de mémoire pour leurs gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans notre travail. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Docteur **Riyad Ayache**, chef du département de génie des procédés et dès l'environnement Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude **aux membres de jury** pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail. Enfin, grands mercis à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, nous dis Merci.*

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à Nos chers parents, qui n'ont jamais cessé de nous encourager et nous conseille. Ils nous ont beaucoup aide tout en long de notre chemin, grâce à leur amour, leur compréhension, leurs sacrifices, leur tendresse, leurs prières et leur patience sans jamais nous quitter des yeux ni baisser les bras et leurs soutien moral et matériel, on ne saurait jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux. Nos chers frères et sœurs : Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral, pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard. Nos amis et collègues : Pour leur compagnie et bons moments passés ensemble. Et tous ceux qui nous sont chers... Merci d'être toujours là pour nous. Que Dieu vous garde

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	page
Tables (1)	Propriétés de charbon actif	11
Tables (2)	Effets de quelques métaux lourds sur la sante	16
Tables (3)	Matériel utilisé lors de l'étude d'adsorption du cuivre sur charbon actif	25
Tables (4)	Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin	31
Tables (5)	Paramètres de modèle de pseudo premier ordre	33
Tables (6)	Paramètres de modèle de second ordre	35

Liste des figures

Figure (II-1) : Cuivre

Figure (1) : Appareil Spectroscopie UV

Figure (2) : Bain marie

Figure (3) : Agitateur

Figure (4) : Tamiseur

Figure (5) : Centrifugeuse

Figure (6) : Balance électrique

Figure (7) : Four électrique

Figure (8) : pH-mètre

Figure (A) : Courbe d'étalonnage pour le cuivre.

Figure (B) : Spectre infrarouge du charbon actif

Figure (C) : Effet de pH de solution sur l'adsorption de cuivre.

Figure (D) : Effet de la masse de charbon actif sur l'élimination de cuivre.

Figure (E) : Effet de la température sur l'adsorption de Cu^{2+} par charbon actif.

Figure (F) : Effet de la température sur l'adsorption de Cu^{2+} par charbon actif

Figure (G) : Isotherme d'adsorption de cuivre par charbon actif

Figure (H) : Modèle de Langmuir

Figure (I) : Modèle de Freundlich

Figure (J) : Modèle de Temkin

Figure (K) : Modèle de pseudo premier ordre

Figure (L) : Modèle de pseudo second ordre

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Adsorption

I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Définition de l'adsorption.....	4
I.1.3 Type d'adsorption :.....	4
I.1.3.A Adsorption physique.....	4
I.1.3.B Adsorption chimique.....	5
I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption :.....	5
I.1.4.1. La surface spécifique.....	5
I.1.4.2 Le pH.....	5
I.1.4.3 La concentration.....	5
I.1.4.4 La vitesse d'adsorption.....	5
I.1.4.5 La nature de l'adsorbant.....	6
I.1.4.6 La nature de l'adsorbat.....	6
I.1.4.7 La température.....	6
I.1.5 Isothermes d'adsorption.....	6
I.1.6 Modèles des isothermes.....	6
I.1.6.1 Modèle de Langmuir.....	6
I.1.6.2 Modèle de Freundlich.....	7
I.1.6.3 Isotherme de Temkin.....	8

I.2 charbon actif

I.2.1 Introduction.....	9.
I.2.2 Définition.....	9

I.2.3 Propriétés physico-chimiques charbon

actif.....

I.2.4 Préparation des charbons actifs	10
I.2.4.1 Matières premières	10
I.2.4.2 Origine végétale	10
I.2.4.3 Origine animale	10
I.2.4.4 Origine minérale	11
I.2.5 Utilisations	11
I.2.5.1 Filtration	11
I.2.5.2 Chimie	11
I.2.5.3 Industrie	12

Chapitre II : Métaux lourds

II.1 Introduction	14
II.2 Définition	14
II.3 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	14
II.4 Toxicité des métaux lourds	14
II.5 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique	14
II.6 Effet de métaux lourds sur la sante	15
II.7 Effets des métaux lourds sur l'environnement	15
II.8 Cuivre	17
II.8.1 Introduction	17
II.8.2 Définition	17
II.8.3 Secteur d'utilisation	17
II.8.4 Propriété du cuivre	18
II.8.5 Effets de cuivre :	18
II.8.5.A Effets sur la santé	18
II.8.5.B Effets sur l'environnement	18

Chapitre III : Partie Expérimentale

Partie A.....	21
III.1 Materials, Produits et Méthodes.....	21
III.1.1 Matériels.....	21
III .1.1. a Principe de la mesure, caractéristique principale :.....	21
III.1.2 Produits.....	24
III.2 Instrumentations.....	25
III.3 Protocoles et dispositifs expérimentaux.....	25
III.4 Préparation de solution mère.....	25
III.4.1 Etude de l'adsorption de cuivre par charbon actif.....	25
III.4.1.1 Dispositif expérimental pour l'effet de température et temps de contact.....	25
III.4.1.2 Dispositif expérimental pour l'effet de concentration initial, pH et masse d'adsorbant.....	25
Partie B.....	28
VI-B Résultats et discussions.....	28
VI -B-1 Caractérisation du charbon actif.....	28
VI -B-2 Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier.....	28
VI -B-3 Effet de pH.....	28
VI -B -4 Effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination de cuivre :.....	29
VI -B-5 Effet de temps de contact à différentes températures.....	30
VI -B-6 Isotherme d'adsorption de cuivre.....	31
VI -B-7 Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption de cuivre.....	32
VI. B. 8. Modèles cinétiques d'adsorption de cuivre.....	34.
VI. B. 8. 1. Modèle de pseudo premier ordre.....	34
VI. B. 8. 1. Modèle de pseudo second ordre :.....	35
CONCLUSION.....	37
Références bibliographiques.....	38

Parti bibliographie

Introduction générale

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif les êtres vivants la consommant [1]. Les métaux lourds présentent l'une des classes de polluants de l'eau. De grandes quantités de ce type de composé rendent l'eau inapte à la consommation et entraînent la mort de la vie aquatique [1].

Généralement, l'activité industrielle ou encore agricole génère des polluants contenant des quantités considérables en métaux lourds. Certains types des métaux constituent une préoccupation majeure dans le domaine d'environnement. Ces éléments sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire [2]. Le cuivre considéré parmi les métaux lourds le plus utilisé que ce soit dans le domaine industriel ou dans d'autres activités telles que les activités relatives aux plombiers. Diverses méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses existent. Elles sont basées sur des phénomènes de précipitation chimique, d'échange d'ions, de biosorption ou d'adsorption [2]. Cette dernière technique est considérée parmi les méthodes les plus appliquées dans le domaine de traitement des eaux. Plusieurs types d'adsorbants sont exploités à travers des travaux de recherches comme éventuel adsorbant pour l'élimination des métaux lourds. Les argiles de différents types, gel de silice, zéolite, et le charbon actif sont les précurseurs les plus utilisés comme adsorbants pour l'élimination des différents métaux lourds.

Le charbon actif est un matériau composé principalement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface est développée par le charbon actif est importante et peut atteindre plus de 1500 m^2 par gramme de charbon actif. La propriété de charbon actif est sa capacité d'adsorption c'est à dire la propriété de fixer sur sa surface des molécules, sous l'effet de force d'attraction moléculaire.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le cuivre à partir d'une solution aqueuse. Dans ce cas nous avons étudié plusieurs paramètres, tels que la température, pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale...etc.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude de phénomène d'adsorption, les types d'adsorption, leur facteur d'adsorption.
- Dans le deuxième chapitre nous consacrons notre recherche sur le charbon actif,

leurs propriétés physicochimiques, leur préparation et utilisation.

- Dans le troisième chapitre nous présenterons les métaux lourds, leurs propriétés et toxicités ainsi que la définition de cuivre, ses propriétés physicochimiques et leurs utilisations.
- Dans le dernier chapitre nous avons présentés les résultats expérimentales de l'adsorption de cuivre par le charbon actif.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

Adsorption

I.1 l'Adsorption

I.1.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, pouvant se manifester Entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide ; c'est-à-dire entre l'adsorbat (soluté)Et l'adsorbant (solide). C'est une opération physique de séparation des mélanges qui permet L'élimination d'une substance par une autre de la phase dans laquelle elle se trouve. Qualitativement l'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique d'une Phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état dissout à l'état adsorbé. Le processus inverse est la désorption [3].

I.1.2 Définition de l'Adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules – des adsorbats – se fixent sur une surface solide – l'adsorbant – depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'anatomie. Ce phénomène est différent de l'absorption, par lequel un fluide ou le composant d'une solution solide rentre dans le volume d'une autre phase liquide ou solide, mais les deux effets sont similaires et sont facilement (et à tort) confondus, notamment dans des applications pour le grand public. Un exemple usuel typique est la fixation de vapeur d'eau sur une vitre. Industriellement, l'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant, sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume[4].

I.1.3Types de l'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

I.1.3.A Adsorption physique:

•L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Vander Waals. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phaseadsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide.[5].

I.1.3.B Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) met en jeu des forces de nature chimique (créations de liaisons chimiques de type covalentes ou ioniques) le processus résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ce phénomène produit de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées et les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Dans ce type d'adsorption la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [6].

I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption

Parmi ces facteurs influençant l'adsorption, on peut citer ; [7]

I.1.4.1 La surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique représente la surface totale par unité de Masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, sa connaissance contribue à améliorer le Contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, Car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

I.1.4.2 Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

I.1.4.3 La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

I.1.4.4 La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

I.1.4.5. La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

I.1.4.6 La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

I.1.4.7 La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endémicité ont été reportés.

I.1.5 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.

I. 1.6 Modèles des isothermes

I.1.6.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes ; L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée) Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres Espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [8].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (I - 1)$$

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

b : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie

d'adsorption La forme linéaire de l'équation de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{c}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \dots\dots\dots (I - 2)$$

I.1.6.2 Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [9]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (I - 3)$$

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

K_F et n : constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement, avec n généralement supérieur à 1.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots (I - 4)$$

—

I.1.6.3 Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant [10] selon cette formule :

$$q_e = B \ln AC_e \dots\dots\dots (I - 5)$$

La forme linéaire est présente comme suit :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots\dots\dots (I - 6)$$

Où : $= \frac{RT}{\Delta Q}$

B : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A : Constante de l'isotherme de Temkin (L/g)

R : Constante des gaz parfaits (J/mol. K)

I.2 charbon actif

I.2.1 Introduction

Les charbons actifs sont définis comme étant des matériaux carbonés très poreux qui présentent une grande surface spécifique d'une grande porosité, d'où les propriétés d'adsorptions exceptionnelles. Ils sont des adsorbants ayant un très grand nombre d'applications surtout dans le traitement des eaux et celles des eaux usées ils sont utilisés pour purifier l'eau du goût et de l'odeur (élimination des colorants). Le charbon actif présente une meilleure technologie par son adsorption et ceci pour éliminer une variété considérable de contaminants organiques et inorganiques comme Métaux lourds, Zinc, plomb.[11]

I.2.2 Définition :

Le charbon actif est un matériau carboné poreux qui a été activé afin d'accroître sa porosité, et donc son pouvoir d'adsorption. Il est obtenu par chauffe d'une matière carbonée d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé activation. Les charbons actifs ont une grande capacité d'adsorption et sont utilisés pour la filtration de liquides comme l'eau. Il existe en poudre, en grains, ou en bloc. Il est utilisé en traitement des eaux pour l'élimination des goûts, des odeurs, et de nombreuses substances indésirables qui vont être captées par les pores du charbon actif [12]

I.2.3 Propriétés du charbon actif en détail :

Les principales propriétés de charbon actif [13] sont résumées dans le tableau

Tableau (1) : Propriétés de Charbon actif.

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m ² /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 mm (10 mm)
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5
Indice d'iode Adsorption Petites molécules	600 à 1100 mg/l	600 à 1100 mg/g
Indice mélasse	Adsorption grosses molécules	

I.2.4 Préparation des charbons actifs

I.2.4.1 Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale ou minérale [14].

I.2.4.2 Origine végétale :

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées : Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre, coques d'arachide

Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz. Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite. Dans le cadre de notre étude, la matière utilisée est les tiges de dattes [14].

I.2.4.3 Origine animale :

Les charbons actifs sont essentiellement obtenus. Partir d'ossements d'animaux, mais aussi. Partir de leur sang voir de leur chair.

I.2.4.4 Origine minérale :

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe

I.2.5 Utilisations

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

I.2.5.1 Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques ;
- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial;
- masques à gaz;
- filtres à cigarettes;
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine) ;

Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).

I.2.5.2 Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique traitement des effluents liquides ;
- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc) : les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin ;
- décoloration du sucre;
- Décaféination du café : avec de l'eau ;

- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon) ;
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif) ;
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau [15]

I.2.5.3. Industrie

Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif). Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon). Balais (frotteurs) dans les générateurset moteurs (utilisation de plus en plus rare).[16]

Chapitre II

Les métaux lourds

II.1 Introduction

Les métaux sont présents naturellement dans les sols. Le développement de l'activité industrielle et de l'activité agricole (pesticides, engrais, ...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif [17]

II.2 Définitions :

Selon la définition historique, il n'existe que trois métaux lourds : le mercure, le plomb et le cadmium. La classification périodique des éléments permet aussi d'identifier comme métaux lourds tous les éléments compris entre le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) [18].

II.3 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable [19].

II.4 Toxicité des métaux lourds :

Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents dans l'eau à l'état de traces, ils n'en restent pas moins dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Donc pour l'homme la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. Il existe plusieurs types de métaux lourds dont la toxicité est mortelle, comme le mercure qui se fait facilement absorber par la peau, les poumons, l'estomac et l'intestin, et provoque un affaiblissement du système immunitaire [20]

II.5 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique :

À 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, des 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,

certaines 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 toxicité [21]

II.6 Effet de métaux lourds sur la sante

Le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques [22] et (tableau.2)

Tableau (2) : Effets de quelques métaux lourds sur la sante.

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

II.7 Effets des métaux lourds sur l'environnement :

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris les poissons. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme

acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [23].

II.8 Le cuivre :

II.8.1 Introduction

Depuis la découverte du cuivre, ce métal et ses alliages ont été utilisés pour confectionner des ustensiles, des armes, des outils primitifs et pour faire des décorations. Il a été utilisé à cause de sa capacité à résister à la corrosion et aussi grâce à sa malléabilité. Ce qui a relancé l'utilisation du cuivre est lorsque l'électricité est arrivée. Le cuivre est un métal pur qui se trouve dans la nature. C'est l'un des métaux les plus vieux connus et probablement le premier à avoir été travaillé. Le cuivre est aujourd'hui le deuxième métal utilisé en importance derrière l'aluminium. Le cuivre est utilisé dans divers alliages comme le laiton, qui est composé de cuivre et de zinc, le bronze, qui est composé de cuivre et d'étain, ainsi que les cupro-aluminiums [24].

II.8.2. Définition :

Élément chimique de numéro atomique $Z = 29$, le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés [25].

II. 8. 3. Secteur d'utilisation

- On retrouve le cuivre dans les produits généraux de consommation. Il est utilisé en chaudronnerie (casseroles et marmites).
- Le cuivre a la propriété de transférer la chaleur, à cause de cette caractéristique, il est utilisé dans les équipements tels que les échangeurs thermiques, les cuves et les équipements sous pression.
- Dans les élevages de bovins, porcins et volailles, le cuivre est utilisé en tant que complément alimentaire. Le cuivre favorise la croissance et la prévention de certaines maladies.
- Depuis plus d'une centaine d'années, le cuivre est utilisé principalement en tant que fongicide en viticulture majoritairement (83 %) mais aussi pour la culture fruitière (14 %), pour la culture légumière (2 %) et la culture de la pomme de terre (1 %). Il est utilisé pour le traitement des parties aériennes des cultures. Le sulfate de cuivre est utilisé dans les produits phytosanitaires pour traiter les vignobles contre plusieurs espèces de champignons (majoritairement le mildiou, mais aussi l'oïdium). Le sulfate de cuivre est le composant

actif de la bouillie bourguignonne (CuSO_4 avec du CO_3Na_2) et de la bouillie bordelaise (CuSO_4 avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$) [26].

II.8.4 Propriété du cuivre

Les principales propriétés de cuivre sont les suivants [27] :

- Symbole: Cu
- Poids atomique: 63,54
- Numéro atomique: 29
- Rayon atomique (Van der Waals) 0,128 nm
- Structure électronique $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$
- Isotopes: Cu^{63} (69,2 %); Cu^{65} (30,8 %)
- Densité : 8,92 (selon une autre source 8,86 à 15° C et 8,36 à 1 100 °C)
- Dureté 3 (Mohr)
- Température de fusion: 1084 °C
- Température ébullition : 2305 à P atm.

II. 8. 5. Effets de cuivre

II.8.5.A Effets sur la santé

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [28].

II.8.5.B Effet sur l'environnement

Des concentrations excédentaires de cuivre dans les sols ont un effet délétère sur plusieurs organismes vivants importants pour l'équilibre du sol. Certaines espèces de champignons, utilisées comme agents de protection des plantes, sont-elles aussi impactées par les applications de cuivre, ce dernier ayant un effet fongicide [29].



Figure (II-1) : Le cuivre

Chapitre **III**

Partie Expérimentale

Partie A

III.1 Materials, Produits et Méthodes

III.1.1 Matériels

- Spectroscopie UV



Figure (1) : Photo de spectroscopie UV.

III .1.1. a Principe de la mesure, caractéristique principale :

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV- visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie

- Bain marie



Figure 2 : Photo de Bain marie

- Agitateur



Figure 3 : Photo de Agitateur

- Tamiseur

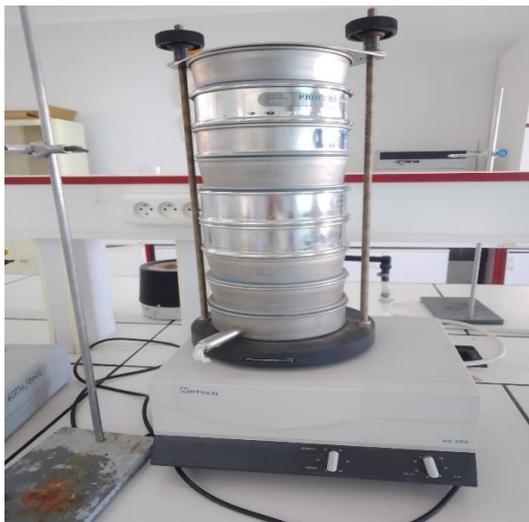


Figure 4 : Photo de Tamiseur

- Centrifugeuse



Figure 5: Photo de Centrifuge

- Bécher

- Balance électrique



Figure 6 : Photo de Balance électrique.

- Four



Figure 7: Photo de Four

- pH mètre



Figure 8: Photo de pH mètre

III.1.2 Produits

- Charbon actif
- Acide chlorhydrique HCl
- Nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Acide phosphorique H_3PO_4

III.2 Instrumentations

L'étude d'adsorption du cuivre sur le charbon actif a nécessité l'utilisation d'un pH-mètre, un agitateur et un spectromètre UV. Le tableau (3) présente les caractéristiques de ces derniers.

Tableau (3) : Détails sur les principaux instruments utilisés.

Instrument	Détails	
pH-mètre	inoLab	pH7310
Agitateur	SCIOLOGEX	MS-H-S
Spectromètre	SHIMADZU	1900 I

III.3 Protocoles et dispositifs expérimentaux.

III.4 Préparation de solution mère

La solution mère de cuivre de concentration de 1 (g/l) a été préparée par dissolution d'une quantité de 1.9 g de nitrate de cuivre dans 500 ml d'eau distillé.

III.4.1 Etude de l'adsorption de cuivre par charbon actif.

III.4.1.1 Dispositif expérimental pour l'effet de température et temps de contact.

Le dispositif expérimental employé dans ces travaux repose sur la technique du bain agité dans lequel 100 mg de charbon actif sont placés dans 50 ml d'une solution de cuivre de concentration connue (100 mg/l) pendant un temps déterminé, à la température désiré (30 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C) et pH de solution. Le charbon actif est séparé des solutions par filtration, les concentrations en Cu^{2+} des filtrats sont déterminées par dosage au spectrophotomètre UV

III.4.1.2 Dispositif expérimental pour l'effet de concentration initial, pH et masse d'adsorbant.

Le dispositif expérimental employé pour étudier ces paramètres repose sur l'utilisation d'agitateurs magnétiques, sur lesquelles on met une série d'Erlen Mayer contenant des solutions de cuivres de concentration connues, la vitesse d'agitation est fixée à 300 tours par min. Pour l'effet de la concentration initial en cuivre, les concentrations de celles-ci

sont préparées par dilutions à partir d'une solution mère de Cu^{2+} de concentration 1000 (mg/l). Dans cette étude cent milligrammes de charbon sont suspendus au contact de 50 mL d'une solution de cuivre de concentration initiale comprise entre 100 et 900 mg. L⁻¹. Les suspensions sont

Maintenues sous agitation magnétique à température ambiante durant 1 h. Les solutions sont ensuite séparées des charbons actifs par filtration.

Pour l'effet de pH, les paramètres suivants sont fixés :

- Concentrations initiale (100 mg/l),
- Température ambiante.
- Masse d'adsorbant (100 mg dans 50 ml) ;
- Vitesse d'agitation 300 tours par

minute. Le pH est varié entre 3 et 9.

Pour l'effet de la masse le protocole précédent a été respecté mais dans ce cas-là, c'est la masse

D'adsorbant qui a été varié entre 0.1 g et 0.3 g.

Courbe d'étalonnage

L'étalonnage se fait en préparant une solution-mère de concentration 100 mg/L à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées variant de 30 et 80 mg/L. Les solutions fils sont analysées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (A)

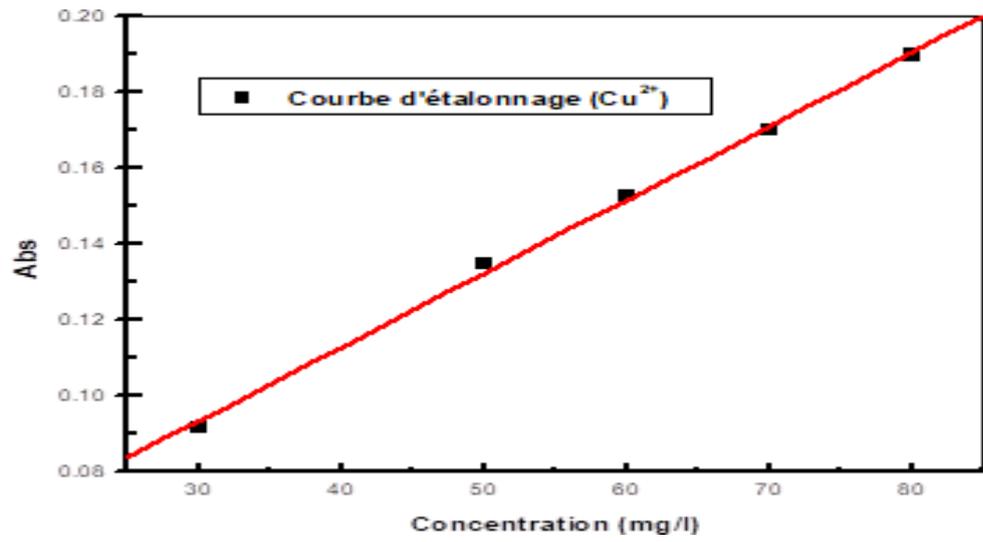


Figure (A) : Courbe d'étalonnage pour le cuivre.

Partie B

VI-B Résultats et discussions

VI -B-1 Caractérisation du charbon actif

VI -B-2 Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) de charbon actif préparé a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Shémadzu. Le spectre du charbon actif obtenu avant adsorption, est représenté dans la figure (B). Le spectre indique plusieurs bands d'absorption qui caractérise plusieurs groupes fonctionnels. Une large bande vers 3430 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles. Une bande intense et moyenne à 1637.40 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de groupement carboxyle ($-\text{C}=\text{O}$). Deux bandes vers 1184.07 cm^{-1} 969.57 cm^{-1} qui peut être attribué à la bande de Si- O.

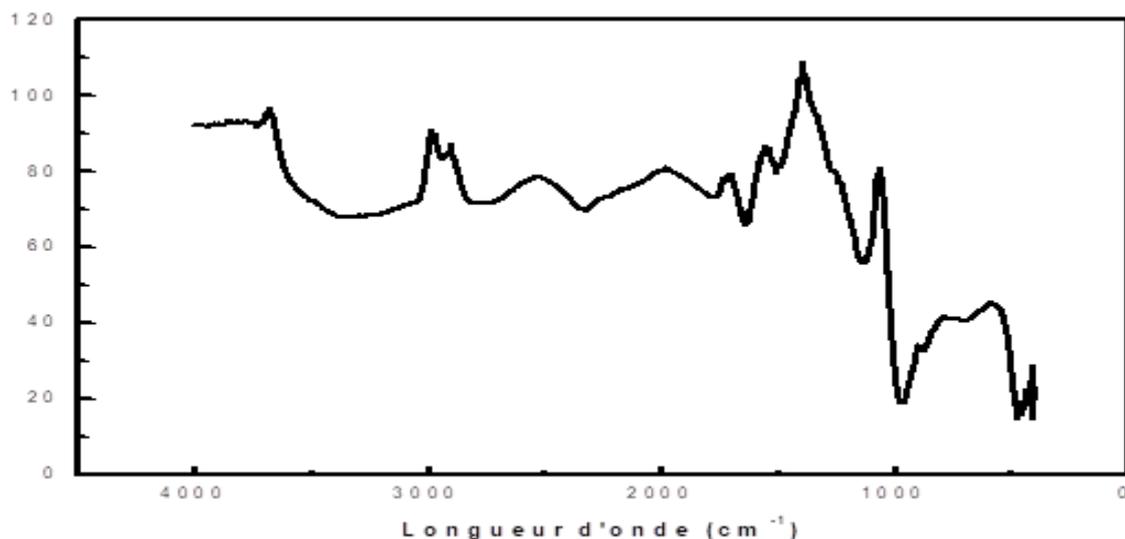


Figure (B) : Spectre infrarouge du charbon actif

VI -B-3 Effet de pH

L'étude de l'effet de pH initial de la solution a été réalisée dans une série d'eren mayer de volume de 100 ml. La concentration de cuivre a été fixée à 100 mg/l sur charbon actif (0.1g dans 50 ml). Le pH initial a été varié entre 3 et 8, en fixant un temps de contact de 2 heures. Les résultats obtenus figure (C) ont montré une influence remarquable de pH sur la rétention de cuivre par le charbon actif. La courbe qui présente l'évolution de la quantité de Cu^{2+} en fonction de pH montre une augmentation de la quantité de cuivre

adsorbé de pH3 jusqu'à pH5. Dans le domaine de pH compris entre 5 et 7 la quantité de Cu^{2+} retenue reste

Constante et atteint une valeur maximale de 20.5 (mg/g), puis diminue à pH8. Selon plusieurs études l'augmentation de la quantité adsorbée dans le domaine de pH acide est expliquée par la présence des ions de H^+ dans la solution aqueuse qui entre en compétition avec les ions de cuivre

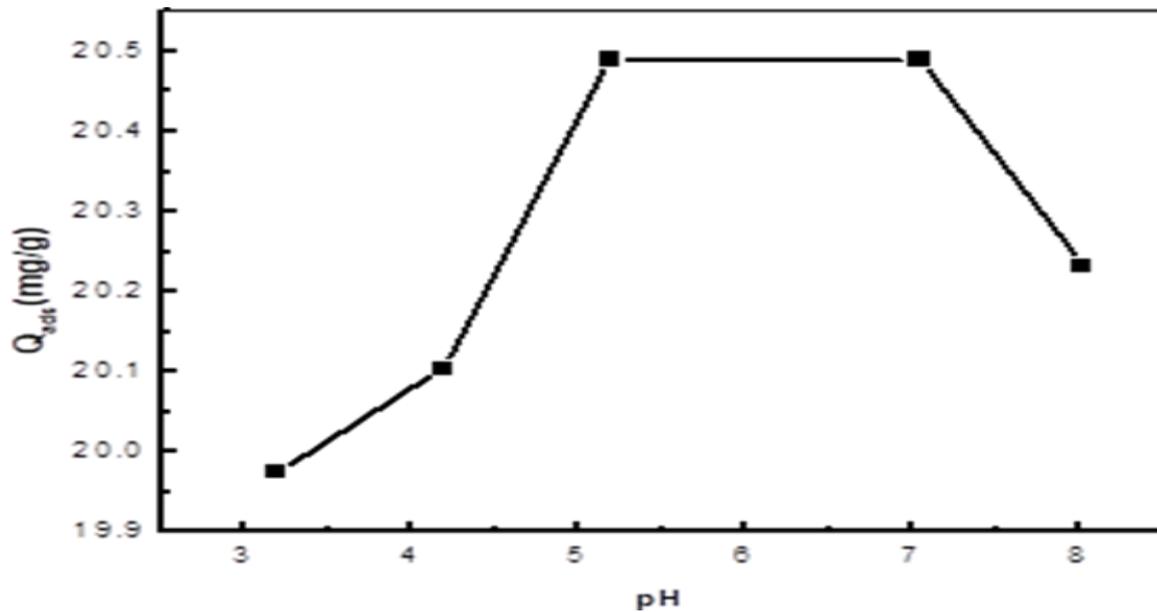


Figure (C) : Effet de pH de solution sur l'adsorption de cuivre.

VI -B -4 Effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination de cuivre :

Afin d'observer l'effet de la dose de Charbon actif sur la rétention du cuivre, nos essais ont été réalisés sur une solution aqueuse de concentration 100 mg/l. Des doses croissantes de charbon actif (0.1, 0.15, 0.25, 0.30g dans à 50 ml) sont introduites. Le suivi de la variation du cuivre résiduel en fonction de la dose de charbon a abouti aux résultats présentés sur la figure(D).

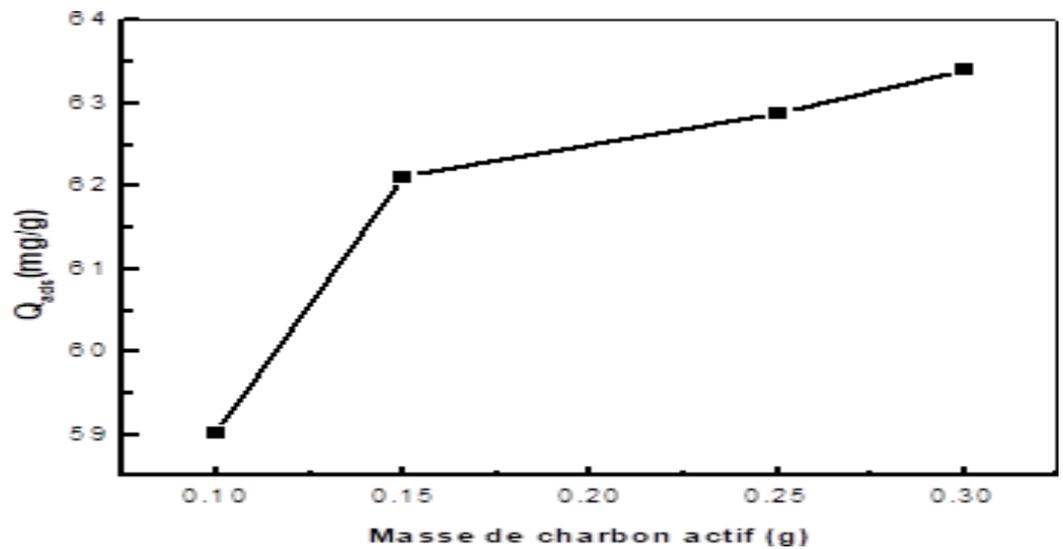


Figure (D) : Effet de la masse de charbon actif sur l'élimination de cuivre.

Au vu de ces résultats, nous constatons que le rendement varie avec l'accroissement de la dose de charbon actif. Généralement la courbe indique une augmentation considérable de 0.1g jusqu'à 0.15 g suivie d'une faible augmentation de 0.15 jusqu'à 0.3g où le rendement atteint

63.5 %.

VI -B-5 Effet de temps de contact à différentes températures :

La figure (F) montre l'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre pour différentes températures. Les résultats indiquent que la quantité de cuivre adsorbée augmente rapidement avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à la saturation de la surface d'adsorbant. Sur la base de conditions expérimentales sélectionnées (100 mg de charbon, 100 mg/l en concentration initiale de cuivre), des quantités considérables de cuivre adsorbées ont été obtenues pour les quatre températures après 10 min figure(E). Le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 min pour les quatre températures. La quantité de Cu^{2+} adsorbé à température 30 °C (34.149 mg/g) est supérieure à celles déterminées aux températures élevées (60 °C, 70 °C et 80 °C) qui présentent des quantités relativement proches (vers 30.80m2/g) figure (VI -B-5-1).

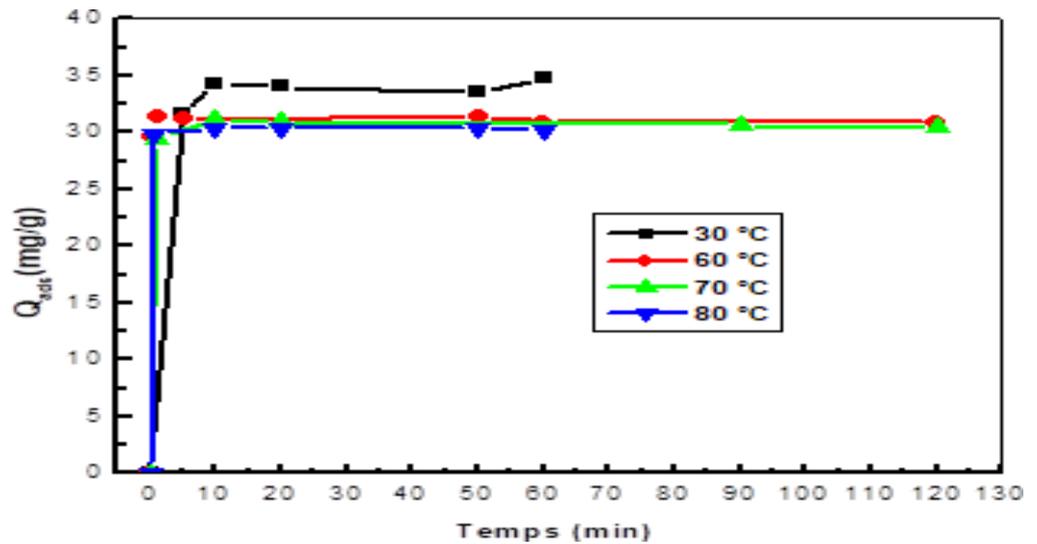


Figure (E) : Effet de la température sur l'adsorption de Cu^{2+} par charbon actif.

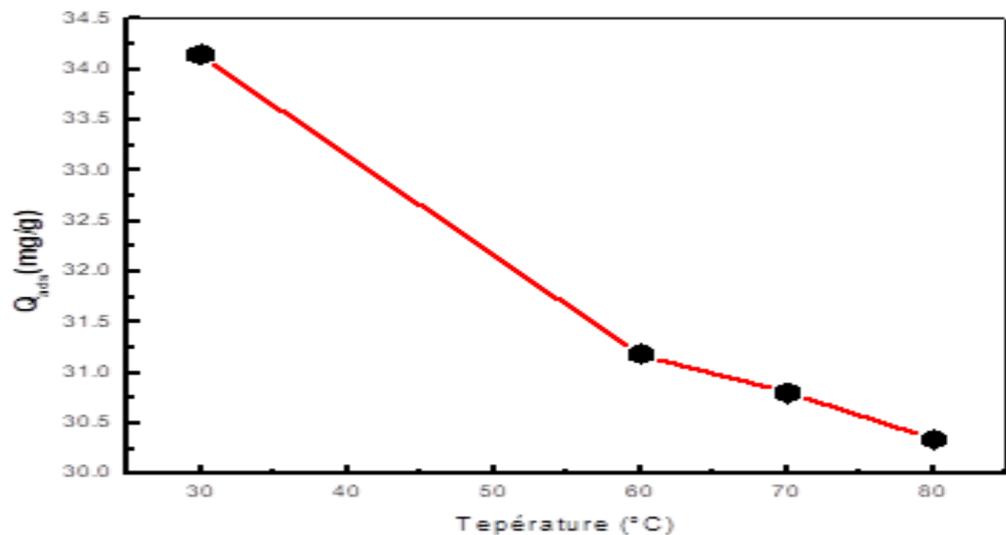


Figure (F) : Effet de la température sur l'adsorption de Cu^{2+} par charbon actif.

VI -B-6 Isotherme d'adsorption de cuivre

L'isotherme d'adsorption du cuivre par le charbon actif, à une température de 25 °C est présentée sur la figure (G). Les concentrations initiales de Cu^{2+} ont été variées de 100 à 1000 mg/L, la masse d'adsorbant utilisée est de 0,1 g/50 mL. D'après la classification de [Giles et al], l'isotherme montre une allure du type L. La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat (cuivre) pour occuper les sites d'adsorption.

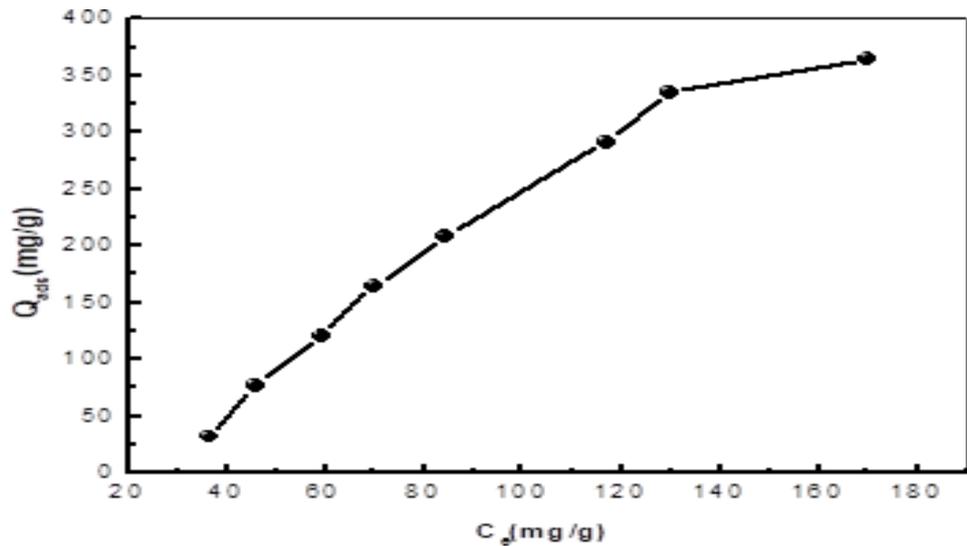


Figure (G) : Isotherme d'adsorption de cuivre par charbon actif

VI -B-7 Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption de cuivre.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du cuivre étudié.

Les résultats des isothermes d'adsorption du Cu^{2+} obtenus, pour différentes concentrations initiales par le charbon actif sont modélisés à l'aide des formes linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats sont présentés dans les figures (H). Dans le tableau (4) sont regroupés les paramètres des trois modèles et les coefficients de corrélations.

Le coefficient (R^2) obtenu par l'équation linéaire de Temkin est très satisfaisant ($R^2 = 1$) par rapport aux modèles de Freundlich et Langmuir, tableau (4), ce qui indique que le modèle de Temkin est le plus adéquat pour représenter les résultats expérimentaux.

D'après le modèle de Langmuir, les résultats des essais montrent qu'un gramme de charbon actif peut fixer 273.97 mg/g de cuivre.

Tableau (4) : Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
Q_m (mg/g)	b	R^2	N	K	R^2	B	A	R^2
273.97	0.0144	0.71	1.46	7.12	0.49	1	1	1

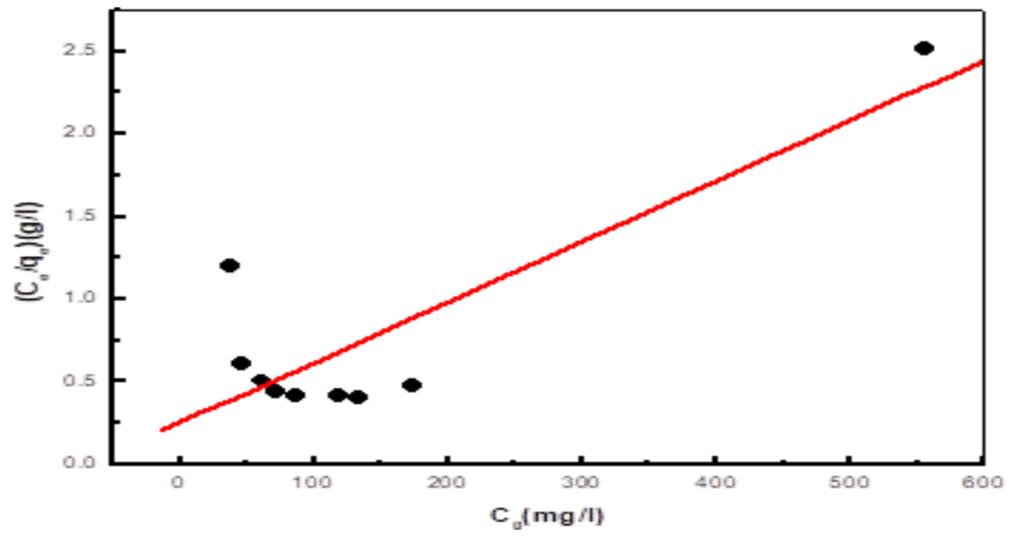


Figure (H) : Modèle de Langmuir.

VI -B-7-1 Modèle de Freundlich

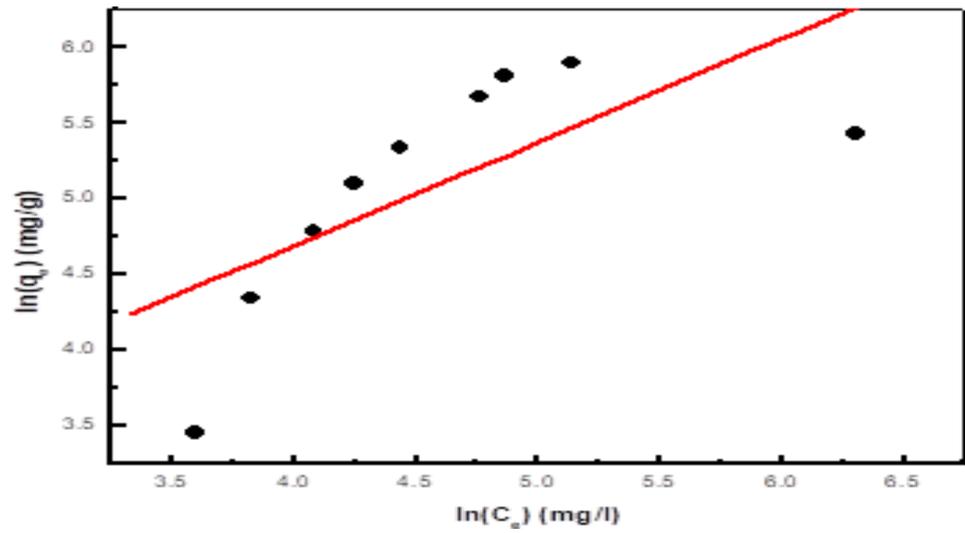


Figure (I) : Modèle de Freundlich.

VI-B-7-2 Modèle de Temkin

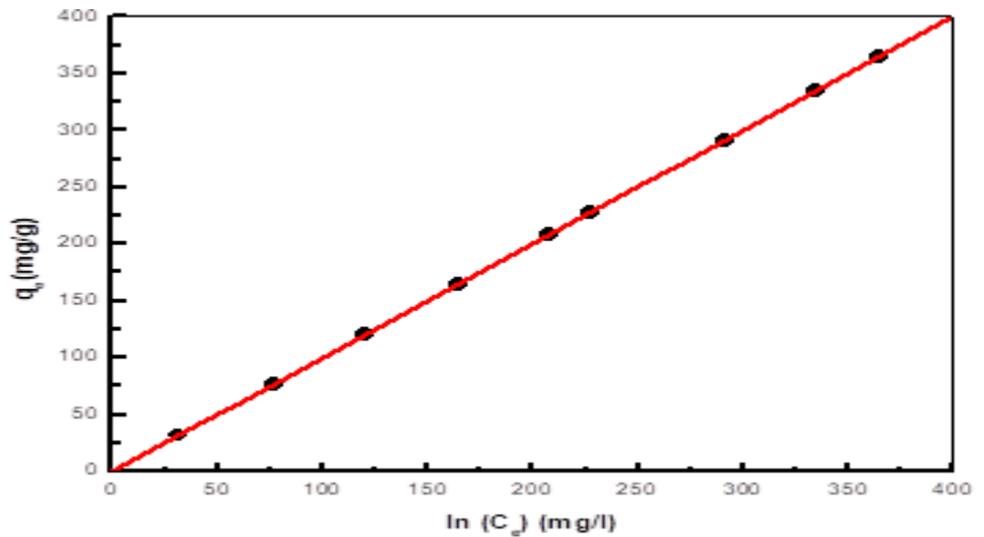


Figure (J) : Modèle de Temkin.

VI. B. 8. Modèles cinétiques d'adsorption de cuivre.

Les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption du cuivre étudié.

VI. B. 8. 1. Modèle de pseudo premier ordre.

Les résultats des deux modèles cinétiques sont présentés dans les tableaux (5 et 6). et les figures (K et L). Les coefficients de corrélation R^2 montrent que le modèle de pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire les résultats expérimentaux.

Tableau (5) : Paramètres de modèle de pseudo premier ordre

30 °C			60 °C			70 °C			80 °C		
q_e	K	R^2	q_e	K	R^2	q_e	k	R^2	q_e	k	R^2
1.19	0.0026	0.0049	0.0021	-0.03	0.043	0.0083	-0.059	0.14	4.036	0.046	0.38

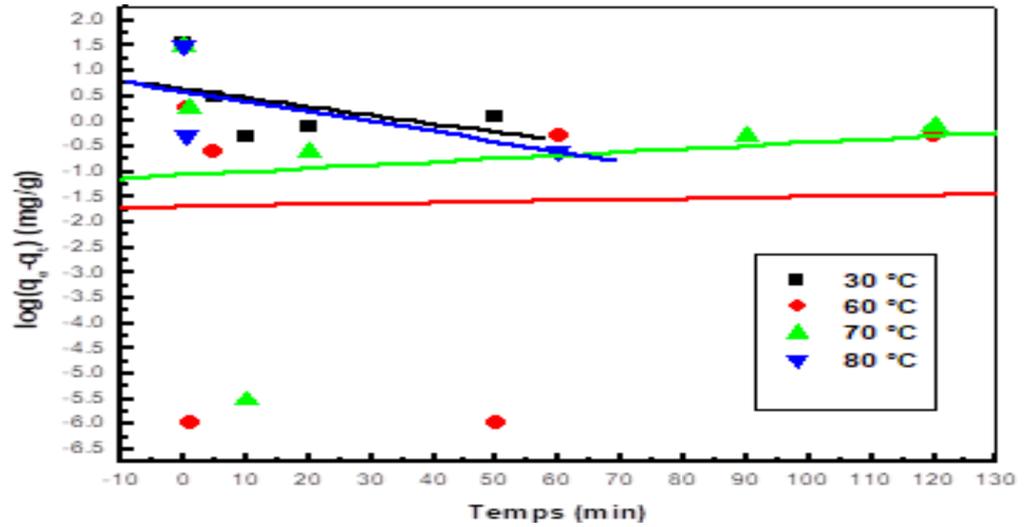


Figure (K) : Modèle de pseudo premier ordre.

VI.B. 8. 1. Modèle de pseudo second ordre :

Les résultats de modèle de pseudo second ordre sont présentés dans la figure (L) et le tableau (6). D'après ces résultats, nous constatons que la régression pour ce dernier modèle est supérieure à 99 % (Tableau 6), et les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales (Δq) sont minimales toujours d'après ce dernier modèle par contre aux résultats trouvés pour le modèle de pseudo premier ordre (figure K) et tableau (5)

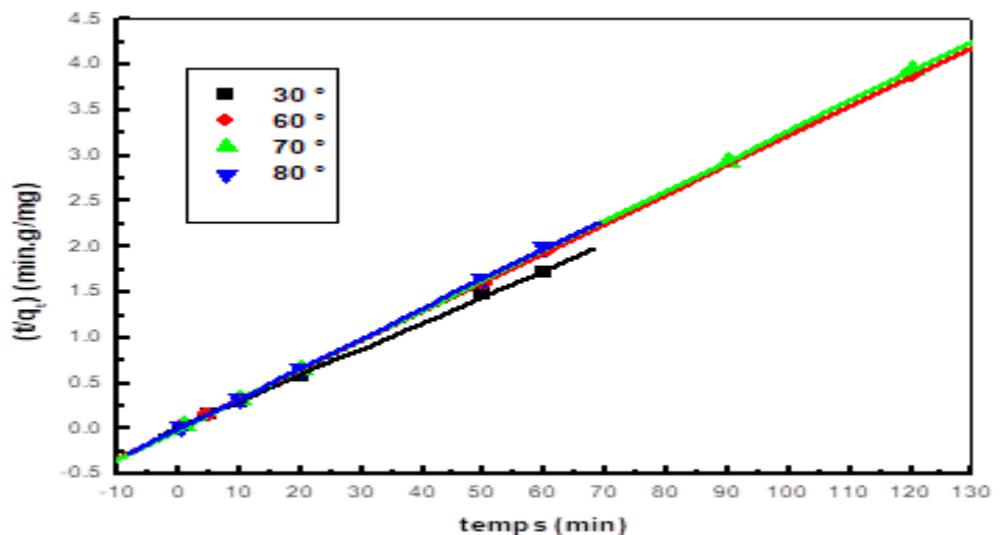


Figure (L) : Modèle de pseudo second ordre.

Tableau (6) : Paramètres de modèle de second ordre

30 °C			60 °C			70 °C			80 °C		
q_e	K	R ²									
34.48	0.085	0.99	30.96	-0.27	0.99	30.45	-0.16	0.99	30.30	-0.49	0.99

CONCLUSION

Cette étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche dans le domaine de traitement des eaux. En particulier l'optimisation du procédé d'adsorption pour l'élimination des contaminants. Dans ce contexte, le travail présenté dans cette thèse a eu pour objectif principale d'étudier l'élimination du cuivre par charbon actif.

Les paramètres d'adsorption que nous avons étudiés sont : le pH, L'asse d'adsorbant, la concentration initiale et la température.

- Pour l'étude de l'effet de pH Le domaine de pH optimal pour avoir une bonne adsorption de cuivre est compris entre 5 et 7
- Pour l'effet de la masse de charbon actif nous constatons que le rendement varie avec l'accroissement de la dose de charbon actif. Généralement la courbe indique une augmentation considérable de 0.1g jusqu'à 0.15 g suivie d'une faible augmentation de 0.15 jusqu'à 0.3g le charbon actif présente une bonne capacité d'adsorption
- Pour le paramètre de concentration initiale, les résultats indiquent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cuivre.
- Pour l'effet de temps de contact, le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 min.
- Les résultats de modélisations d'isothermes d'adsorption montrent que le modèle de Temkin est le meilleur modèle pour représenter les données expérimentales.
- Pour les modèles cinétiques de premier et second ordre, nous avons trouvés que le modèle cinétique de second ordre est le plus adéquat.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.lenntech.fr/faq-pollution-eau.htm-05-06-2023>.
- [2] Youcef, L., & Achour, S. Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. (2006)
- [3] LANSARI Imane ; « adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane ». Mémoire de master. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN. (2016-2017)
- [4] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Adsorption> (01/03/2023)
- [5] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Adsorption>(05/03/2023)
- [6] BROUK Alaa eddine ; « Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium sur une algue marine et sur le charbon actif ». Mémoire de maste. Université 8 Mai 1945 Guelma. (Juillet 2021)
- [7] Gharbi Hanane kheira 2. Guentrah Khadidja ; « ISOTHERMES D' ADSORPTION D'UN POLLUANT DE L'INDUSTRIE TEXTILE » mémoire de master. Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem. (2020 / 2021)
- [8] DEBABECHE LINDA ; « L'adsorption des substances humiques par charbon activé préparé à partir des coquilles des noyaux d'abricots de N'gaous » Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra. Le (dimanche 7 juillet 2019)
- [9] • SAIFI Fatma Zohra • NAIMI Houria ; « Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y » Mémoire de master. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. (06/07/2019)
- [10] Boussaha Madjda ; « Elimination de cuivre (II) par un charbon actif À partir des déchets cyprès » mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra. (2021-2022)
- [11] Dr. Sfaksi Zoubeida ; « Comparaison entre Charbon actif et Biocharbon (Étude théorique) » mémoire de master. Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel. (Octobre. 2020)
- [12] <https://uae.fr/glossaire/charbon-actif/#:~:text=Un%20charbon%20actif%20est%20un,un%20traitement%20thermique%20app%20el%20C3%A9%20activation>
- [13] TRAITEMENT DEPOTABILISATION DES EAUX DE SURFACE ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF. Site internet. 2006. (date 07/06/2023).

- [14] ZAITER SOUAD ; « Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de nature végétale en vue l'élimination des nitrates » mémoire de master. Université Blida 1. (2016 /2017)
- [15] Charbon actif. Site internet. 2013. Site internet. 2006. (date 09/06/2023).
- [16] Melle Nora SEDIRA ; « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon Actif issu de noyaux de dattes » mémoire de master. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2012-2013)
- [17] <http://dlibrary.univboumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/3821/1/memoire.pdf> (15/03/2023)
- [18] <https://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-syntheselasef/>.(23/03/2023)
- [19]<https://www.institut-numerique.org/i2-definitions-et-caracteristiques-des-metaux-lourds-5306014f2e326>(25/03/2023)
- [20] Melle DJEFFAL Lemya ; « Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions Métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba ». Mémoire de master. UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR, ANNABA. (2007-2008)
- [21]<https://mail.google.com/mail/u/0/?tab=rm&ogbl#inbox/FMfcgzGsmrHpTtVnhkGxMQjSbQZbBXWL?p>(05/04/2023)
- [22] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5848/2/Chapitre-I.pdf> (17/04/2023)
- [23]<https://mail.google.com/mail/u/0/?tab=rm&ogbl#inbox/FMfcgzGsmrHpTtWHDHdMjzKJbgPKrCXzrojector=1&messagePartId=0.1>.(22/04/2023)
- [24] <https://www.etudier.com/dissertations/Introduction-AuCuivre/454193.html>(24/04/2023)
- [25] https://m.actu-environnement.com/dictionnaire-environnement/definition/cuivre_cu.html (26/04/2023)
- [26]https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/cuivre_cu.php4 (06/05/2023)
- [27] (<https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-cuivre-premier-metal-travaille-homme-779/page/2/>) (22/05/2023)
- [28]<https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm> (26/05/2023)
- [29]<https://web.archive.org/web/20180721121222/https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/action/cookieAbsent>(01/06/2023)