

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en sciences de la mer

Option : Ingénierie de l'Environnement Marin et Côtier

Thème :

**Comportement des métaux lourds à la surface des
microplastiques de type PVC**

Présenté par :

MERCHICHE Khalida

ZIGHED Dalya

Soutenu le 28 /09 / 2022 devant le Jury composé de :

Mme DJAHNIT N.	Maitre de Conférences B	ENSSMAL	Présidente
Mr HAMDY B.	Professeur	ENSSMAL	Promoteur
Mme ADEM A.	Maitre Assistante A	ENSSMAL	Examinatrice
Mme AMNOUCHE SH.	Doctorante	Ingénieur cadre wilaya d'Alger	Examinatrice

2021-2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la nature et de la vie

Filière : Hydrobiologie marine et continentale

Spécialité : Ingénierie de l'Environnement Marin et Côtier

Thème :

**Comportement des métaux lourds à la surface des
microplastiques de type PVC**

Présenté par :

MERCHICHE Khalida

ZIGHED Dalya

Soutenu le 28 / 09 /2022 devant le Jury composé de :

Mme DJAHNIT N.	Maitre de Conférences B	ENSSMAL	Présidente
Mr HAMDY B.	Professeur	ENSSMAL	Promoteur
Mme ADEM A.	Maitre Assistante A	ENSSMAL	Examinatrice
Mme AMNOUCHE SH.	Doctorante	Ingénieur cadre wilaya d'Alger	Examinatrice

2021-2022

Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser l'adsorption des métaux lourds sur la surface des microplastiques de type PVC brut et vieilli au laboratoire.

Les effets des paramètres opératoires sur l'adsorption des métaux lourds sur les microplastiques de type PVC tels que la concentration initiale du soluté et le temps de contact ont été étudiés et discutés. La cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le PVC est modélisée par le modèle de Weber et Morris. Cette étude a permis de caractériser l'étape limitante de la cinétique : la diffusion extraparticulaire qui contrôle la cinétique d'adsorption.

Les modèles de pseudo-second ordre sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques d'adsorption sont adéquatement décrites par ce modèle.

L'adsorption des métaux était maximal sur le PVC vieilli 6 mois avec les 4 métaux (Zn, Cd, Pb, et Ni)

$$Q_t(\text{PCV}_6) > Q_t(\text{PVC}_5) > Q_t(\text{PVC}_4) > Q_t(\text{PVC}_3) > Q_t(\text{PVC}_2) > Q_t(\text{PVC}_1) > Q_t(\text{PVC}_{\text{brut}})$$

Le taux d'adsorption de Pb été plus grand par rapport aux autres métaux sur tous les types de PVC.

$$E(\%) \text{ Pb} > E(\%) \text{ Zn} > E(\%) \text{ Ni} > E(\%) \text{ Cd}$$

Aussi, ce taux d'adsorption était maximal sur le PVC vieilli 6 mois avec les 4 métaux (Zn, Cd, Pb, et Ni).

$$\text{PCV}_6 > \text{PVC}_5 > \text{PVC}_4 > \text{PVC}_3 > \text{PVC}_2 > \text{PVC}_1 > \text{PVC}_{\text{brut}}$$

La détermination d'isotherme d'adsorption des métaux lourds sur les PVC, réalisée en réacteur fermé, permet d'établir un certain nombre de constatations. L'isotherme montre une allure du type L (dite de Langmuir). Il a été montré que ce modèle donne un meilleur ajustement des données expérimentales.

La quantité adsorbée des métaux était maximal sur le PVC vieilli 6 mois avec les 4 métaux (Zn, Cd, Pb, et Ni), ou le Pb été adsorbé le plus part rapport aux autres métaux sur tous les types de PVC.

$$Q_a(\text{PCV}_6) > Q_a(\text{PVC}_5) > Q_a(\text{PVC}_4) > Q_a(\text{PVC}_3) > Q_a(\text{PVC}_2) > Q_a(\text{PVC}_1) > Q_a(\text{PVC}_{\text{brut}})$$

Mots clés : métaux lourds, microplastiques de type PVC, adsorption, cinétique isothermes.

Abstract

The aim of this work is to study and model the adsorption of heavy metals on the surface of raw and aged PVC microplastics in the laboratory.

The effects of operating parameters on the adsorption of heavy metals on PVC microplastics such as initial solute concentration and contact time were studied and discussed. The kinetics of adsorption of heavy metals on PVC is modelled by the Weber and Moms model. This study allowed characterizing the limiting step of the kinetics, the extraparticle diffusion which controls the kinetics of adsorption. Pseudo-second order models are used to analyze the kinetic data. The results obtained show that the adsorption kinetics are adequately described by this model.

The adsorption of metals was maximal on the PVC aged 6 months with the 4 metals (Zn, Cd, Pb, and Ni).

$$Q_t(\text{PCV}_6) > Q_t(\text{PVC}_5) > Q_t(\text{PVC}_4) > Q_t(\text{PVC}_3) > Q_t(\text{PVC}_2) > Q_t(\text{PVC}_1) > Q_t(\text{PVC}_{\text{brut}})$$

The adsorption rate of Pb is higher than the other metals on all types of PVC.

$$E(\%) \text{ Pb} > E(\%) \text{ Zn} > E(\%) \text{ Ni} > E(\%) \text{ Cd}$$

The adsorption rate was maximum on PVC aged 6 months with the 4 metals (Zn Cd, Pb, and Ni)

$$E(\%) \text{ Pb} > E(\%) \text{ Zn} > E(\%) \text{ Ni} > E(\%) \text{ Cd}$$

The determination of the adsorption isotherm of heavy metals on the PVC realized in closed reactor, allows establishing a certain number of observations. The isotherm shows an L-type (Langmuir). It has been shown that this model gives a better fit to the experimental data.

$$Q_a(\text{PCV}_6) > Q_a(\text{PVC}_5) > Q_a(\text{PVC}_4) > Q_a(\text{PVC}_3) > Q_a(\text{PVC}_2) > Q_a(\text{PVC}_1) > Q_a(\text{PVC}_{\text{brut}})$$

Keywords: heavy metals, PVC microplastics, adsorption, kinetics, isotherms.

ملخص

الهدف من هذا العمل المتواضع هو دراسة و نمذجة امتزاز المعادن الثقيلة (الكاديوم، الرصاص، النيكل، و الزنك) على سطح البلاستيك من نوع ألمجهري الخام و المسن مخبريا.

تم دراسة تأثير الظروف التطبيقية المتمثلة في التركيز الأولي للمذاب ووقت التلامس على امتزاز المعادن الثقيلة على سطح البلاستيك الدقيق من نوع بولي كلوريد الفينيل.

تم نمذجة حركية الامتزاز للمعادن الثقيلة على سطح بولي كلوريد الفينيل الدقيق بفضل نموذج فيبر وموريس، هذه الدراسة سمحت بتمييز المرحلة المحددة من الحركية. وسمحت بتوصيف الانتشار خارج سطح الجسيمات.

لقد قمنا بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية، وأظهرت نتائج التطبيقات أن معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الأنسب فيما يخص عملية امتزاز المعادن الأربعة.

كان الحد الأقصى من امتزاز الفلزات في مادة الكلوريد متعدد الفينيل التي يبلغ عمرها 6 أشهر مع المعادن الأربعة كما أن الرصاص هو الأكثر امتزاز مقارنة بالمعادن الأخرى بالنسبة لكل نوع من الكلوريد متعدد الفينيل المدروس.

إن تحديد مدى امتزاز المعادن الثقيلة على الكلوريد متعدد الفينيل المتولد في المفاعلات المغلقة يسمح بتحديد عدد معين من عمليات الرصد. أظهرت النتائج أن نموذج لانغمر هو الأمثل بالنسبة للمعطيات التجريبية.

كانت الكمية الممتزة على الحد الأقصى من طرف الكلوريد متعدد الفينيل الذي يتراوح عمره 6 أشهر بالنسبة للمعادن الأربعة. أيضا تم امتزاز الرصاص أكثر بالسبب لكل أنواع الكلوريد متعدد الفينيل المدروس مقارنة بالمعادن الأخرى.

الكلمات المفتاحية : المعادن الثقيلة ، الكلوريد متعدد الفينيل الدقيق ، الامتزاز، الحركية ، متساوي الحرارة

Dédicace de MERCHICHE Khalida

Je dédie ce travail à **ma très chère mère**, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. À **mon cher père**, vous été mon école de patience, de confiance et d'espoir. Vous êtes la lumière qui illumine mon chemin.

À mes frères **Youghorta** et **Massinissa**, ma sœur **Dalia**, et ma belle sœur **Rima**, ces quelques lignes ne sauraient traduire le profond amour que je vous porte, votre encouragement et affection ont été pour moi l'exemple de persévérance. Et Mes neveux **Syphax**, **Yanni** et ma nièce **Anyà**, je ne peux pas vous exprimer mon amour et ma gratitude de t'avoir comme sœur.

À **mes grand parents maternel**, que dieu vous donne bonne santé et longue vie parmi nous.

À **mes grand parents paternel**, paix à leurs âmes. À tous mes oncles, tantes et mes cousin(e)s.

À **toute la famille ENSSMAL**, mes enseignant(e)s et mes ami(e)s **Dalya**, **Fadoua**, **Rahil**, **Ahlem**, et **Akram**.

Dédicace de ZIGHED Dalya

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise. Je ne saurais point à te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père

Tu as toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères Achraf et Amjed et mes sœur Sara, Yousra

Puisse Dieu vous donner santé, bonheur, et surtout réussite

À tous les membres de ma famille, À tous mes amis. À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin. Et tous qui m'aiment...

A mes chers ami(e)s

Amira, Mounia, Faiza, Lamia, Abir, Amina, Yazid, je suis très heureuse de vous avoir à mes côtés, merci pour votre soutien je vous aime

A Khalida, mon binôme

Merci pour ton application dans notre travail, merci pour tes efforts, j'en suis reconnaissante

À toute la famille ENSSMAL, mes enseignant(e)s et mes ami(e)s.

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries » Marcel Proust.

Dalya

Remerciement

Nous tenons à remercier avant tout, Dieu le tout puissant, qui nous a permis d'arriver à cet instant, de nous avoir aidé à réaliser ce travail en donnant la force, la patience, et surtout la volonté. Mes profonds remerciements à notre promoteur Monsieur **B. HAMDI**, Maître de conférences chargé de cours, à l'ENSSMAL qui nous a encadrés pendant la période de la réalisation de ce travail pour sa Disponibilité, son savoir-faire et ses conseils.

Nous remercions énormément le Chef de la station marine et laboratoires de recherche de l'ENSSMAL, monsieur **BOUDJLAL** et madame **EDALIA**, ingénieur de laboratoire au niveau de la même station, qui ont bien voulu nous confier ce travail riche d'intérêt et nous guider à chaque étape de sa réalisation et qui nous ont toujours réservé le meilleur accueil, malgré leurs obligations professionnelles. Nous remercions sincèrement les ingénieurs du laboratoire de l'ENSSMAL **Mr AROUA** et **Mr MALIK**, qui nous ont aidés à réaliser cette étude dans les meilleures conditions de travail et dans une bonne ambiance. Mr, Yousef pour son précieux aide, et son dévouement dans ce travail.

On voudrait exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont rendu la réalisation de notre mémoire possible.

Nous remercions sincèrement Madame **DJAHNIT Noura**, De nous avoir fait l'honneur de présider ce jury et évaluer notre travail.

Nous remercions également madame ; **ADEM Amina**, et **AMNOUCHE Shara** qui ont accepté d'examiner notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce présent mémoire.

Table des matières :

Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Acronyme	
Partie théorique	
Introduction générale	1
Chapitre I: Les plastiques	5
I. Les plastiques	6
1. Historique.....	6
2. Production.....	7
3. Définition.....	7
4. Types de polymères plastiques et leurs caractéristiques	7
4.1. Thermodurcissables.....	7
4.2. Thermoplastiques	7
4.3. Les élastomères	8
5. Composition.....	8
5.1. Polymères plastiques	8
5.2. Additifs fonctionnels	11
5.3. Charges et pigments	11
6. Principaux secteurs producteurs de déchets plastiques	11
7. De la terre à l'océan.....	12
8. La distribution et l'accumulation de plastiques dans l'océan	12
9. Le cycle de vie plastiques dans l'océan.....	13
10. Impact des débris plastiques sur les écosystèmes marins et côtiers	13
10.1. Impacts indirects sur le milieu naturel	13
10.2. Impacts directs sur la faune	13
10.3. Impact socio-économique	14
10.4. Impact des additifs.....	15
11. Les plastiques en Algérie	15
11.1. Cadre réglementaire	15
11.2. Consommation des plastiques en Algérie.....	16
II. Le vieillissement des plastiques	17
1. La dégradation des plastiques	17

2.	Le vieillissement des plastiques	17
2.1.	Le vieillissement physique.....	17
2.2.	Le vieillissement chimique	17
3.	La fragmentation	20
4.	La biodégradation complète d'un matériau	20
III.	Le polychlorure de vinyle	21
1.	Définition de polychlorure de vinyle.....	21
2.	Mise en œuvre du PVC.....	22
3.	Composition.....	22
4.	Propriétés de polychlorure de vinyle	22
4.1.	Propriétés physiques et chimiques	22
4.2.	Propriétés thermiques	23
5.	Applications et utilisations du PVC	23
6.	Toxicité du PVC.....	23
6.1.	Impacts sur la santé	23
6.2.	Impact sur l'environnement.....	24
7.	Déchets PVC et leur recyclage.....	24
	Chapitre II : Les microplastiques	25
1.	Histoire de définition.....	26
2.	Catégories des microplastiques	26
3.	Taille des microplastiques	28
4.	Distribution des microplastiques.....	28
4.1.	Dans les océans	28
4.2.	Dans les différents compartiments du milieu marin.....	29
5.	Les pollutions par les microplastiques sont une menace pour l'environnement.....	29
5.1.	Conséquences de l'ingestion des microplastiques	29
5.2.	Les produits cosmétiques.....	30
5.3.	Contamination des microplastiques par d'autres polluants.....	30
5.4.	Les microplastiques vecteurs de micropolluants.....	30
	Chapitre III: L'adsorption	31
1.	Définition.....	32
2.	Les types d'adsorption.....	33
3.	Mécanisme d'adsorption.....	33

5. Cinétique d'adsorption-désorption :	34
6. Isothermes d'adsorption	35
Chapitre IV : Les métaux lourds	37
1. Introduction.....	38
2. Définition.....	38
3. Hydrolyse des métaux	39
4. Les normes en vigueur.....	39
5. Type des métaux lourds.....	39
5.1. Les métaux lourds essentiels.....	39
5.2. Les métaux toxiques.....	40
6. Origines Naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement.....	40
7. Sources des métaux lourds.....	40
7.1. Les sources naturelles.....	40
7.2. Les sources anthropiques.....	41
8. Impact toxicologique des métaux lourds	42
8.1. Effets des métaux lourds sur les êtres humains.....	42
8.2. La bioaccumulation des métaux lourds	42
8.3. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	42
9. Les éléments étudiés.....	43
9.1. Le cadmium	43
9.2. Le nickel	44
9.3. Le plomb.....	45
9.4. Le zinc	46
Partie expérimentale	48
Chapitre I: Matériels et méthodes	49
1. Vieillessement artificiel du PVC au laboratoire	50
1.1. Protocole d'adsorption en régime statique des métaux lourds sur les échantillons de PVC : 55	
2. Méthodes :.....	58
2.1. Protocole de réalisation de expériences d'adsorption	58
2.2. Suivi de la cinétique d'adsorption.....	59
2.3. Etude des isothermes d'adsorption	61
Chapitre II: Résultats et discussions	63
1. Les Résultats	64

1.1. La morphologie du PVC :	64
2.1. Surface spécifique	64
2. Adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC	66
2.1. Résultats de la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC 66	
2.2. Modélisation des résultats de la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC :.....	73
2.3. Les résultats des isothermes d'adsorption.....	82
2.3.1. Modèle de Langmuir.....	82
2.4. Modélisation des résultats du modèle de Langmuir.....	85
Conclusion	92
Références bibliographiques	96
Annexes	103

Liste des figures

I. Partie théorique

Chapitre I : Les plastiques

I. Les Plastiques

Figure I- 1: La production mondiale de plastique en millions de tonnes (L' ATLAS DU PLASTIQUE,2020)	6
Figure I- 2: Composition et structure du plastique (Georges, 2019).....	8
Figure I- 3: Masse de plastique à la surface des gyres océaniques en 2013	13
Figure I- 4: L'augmentation de la consommation du plastique en Algérie durant les dix dernières années (Agence nationale des déchets, 2018).....	16
Figure I- 5: Composition moyenne des déchets côtiers en Algérie en 2018 (agence nationale des déchets, 2018)	Error! Bookmark not defined.

II. Le vieillissement des plastiques

Figure II- 5: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires Tirée de (Verdu, 1990).	19
Figure II- 6: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère	19
Figure II- 7: Les principaux types de réactions la dépolymérisation	20

III. Le polychlorure de vinyle

Figure III- 1: Formule chimique du PVC (ALLINGER et al, 1984).	Error! Bookmark not defined.
--	-------------------------------------

Chapitre II : Les microplastiques

Figure II- 1: Les différents aspects de microplastique primaires (UNEP,2016).....	27
Figure II- 2: Représente la fragmentation de plastique.	27
Figure II- 3: Classification des débris plastiques selon la taille.....	28
Figure II- 4: Coupe cryo-histologique du tube digestif de moules (Mytilus edulis) pour l'étude de la durée du transit intestinal de microplastiques fluorescents (GALGANI et al, 2020).....	30

Chapitre III: Adsorption

Figure III-1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).....	32
---	----

Figure III- 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux (De flora et Wetterhahn, 1989).	33
Figure III- 3: Différents types d'isothermes d'adsorption	36

Chapitre IV : les métaux lourds

Figure IV- 1: Classification périodique des éléments (Fourest E, 1993).	38
Figure IV- 2: Le cadmium	43
Figure IV- 3: Le nickel	44
Figure IV- 4: Le plomb.....	45
Figure IV- 5: Le zinc	46

II. Partie pratique

Chapitre I : Matériels et méthodes

Figure I- 1 : Vieillessement du PVC sous l'effet de l'action de la mer, de l'agitation et d'irradiation lumineuse (I.Serrai &B.Hamdi).....	51
Figure I- 2: Schéma d'un granulométrie laser	53
Figure I- 3: Microscopie électronique à Balayage	53
Figure I- 4: Schéma de spectroscopie infrarouge.....	54
Figure I- 5: Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromertics ASP 20Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromertics ASP 20Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromertics ASP 20	55
Figure I- 6: Agitateur et bain marie.....	57
Figure I- 7: Balance de précision	57
Figure I- 8: Centrifugeuse(NV200).....	57
Figure I- 9: Thermo Fischer iCAP	57
Figure I- 11: Préparation des échantillons	59
Figure I- 10: Les échantillons après récupération	59

Chapitre II : Résultats et discussions

Fig II- 1: MEB du PVC0 et MEB de PVC vieilli 6 mois	64
Fig II- 2: Comparaison entre la surface spécifique de PVC0 et PVC6	64
Fig II- 3 : Représentation schématique du vieillissement accéléré au laboratoire.....	65
Fig II- 4: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48\text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3,4,5,6).....	66
Fig II- 5: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48\text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3)	67
Fig II- 6: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48\text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(4,5,6)	68

Fig II- 7: Taux d'adsorption (%) $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3,4,5,6).....	70
Fig II- 8: Taux d'adsorption (%) $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3).....	71
Fig II- 9: Taux d'adsorption (%) $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48)$; $m_{pvc}=0.1\text{mg}$; PVC(4,5,6).....	72
Fig II- 10: Modélisation de la cinétique $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48)$) ; $m_{pvc}=0.1\text{mg}$; PVC(0,1,2,3,4,5,6).....	74
Fig II- 11: Modélisation de la cinétique $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48)$) ; $m_{pvc}=0.1\text{mg}$; PVC(0,1,2,3).....	75
Fig II- 12: Modélisation de la cinétique $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48)$) ; $m_{pvc}=0.1\text{mg}$; PVC(4,5,6).....	76
Fig II- 13: Isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $m_{PVC}=0.1\text{g}$	83
Fig II- 14:Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $m_{PVC}=0.1\text{g}$	84
Fig II- 15: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $m_{PVC}=0.1\text{g}$...	86
Fig II- 16: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $m_{PVC}=0.1\text{g}$...	87
Fig II- 17: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $m_{PVC}=0.1\text{g}$...	88

Liste des Tableaux

I. Partie théorique

Chapitre I : les plastiques

Tableau I- 1: Principaux polymères et toxicité des monomères associés.....	10
--	----

Chapitre III : Adsorption

Tableau III- 1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).....	33
Tableau III- 2: Les facteurs influençant le processus d'adsorption	34

Chapitre IV : les métaux lourds

Tableau VII- 1: Normes de rejet d'effluent en Algérie. (AROUA, 2012).	39
Tableau VII- 2: Source naturelle : Contenu des roches en éléments traces métalliques (ppm), (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).	40
Tableau VII- 3: Principales utilisations des métaux lourds (Galvez-Cloutier et al.,2005).	41
Tableau VII- 4: Les caractéristiques physico-chimiques de Cadmium.....	43
Tableau VII- 5: Les caractéristiques physico-chimiques de Nickel.....	44
Tableau VII- 6: Les caractéristiques physico-chimiques de plomb	46
Tableau VII- 7:Caractéristiques physico-chimiques de Zinc.....	47

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes

Tableau I-1: Les références des échantillons de PVC.....	Error! Bookmark not defined.	6
--	-------------------------------------	---

Chapitre II : résultats et discussions

Tab II- 1 : Résultat Modèle de pseudo 2eme ordre	77
Tab II- 2: Les résultats Modèle de diffusion	80
Tab II- 3: Résultat Modèle de Langmuir	89

Acronyme

Symbole	Définition	Unité
Partie théorique		
Introduction		
Mt	millions de tonnes	
OCDE	L'organisation de corporation et développement économique	-
ONU	L'organisation des nations unies	-

Chapitre I: les plastiques

(PE-HD)	Le polyéthylène a une haute densité	-
(PE-MD)	Le polyéthylène a une moyenne densité	-
CNIS	Le Centre national de l'informatique et des statistiques	-
le DDT	L'insecticide, le dichloro-diphényle-trichloro-éthane	-
Le PE	Le polyéthylène	-
Le PET	le polytérephtalate d'éthylène	-
Le PP	Le polypropylène (ou polypropène)	-
Le PS	Le polystyrène	-
Le PUR	Le polyuréthane	-
Le PVC	Le polychlorure de vinyle	-
les PCB	Les polychlorobiphényles	-
Les rayons UV	Les rayons ultraviolets	-
ME	Le ministère de l'environnement	-
PE (PE-BD)	Le polyéthylène a une basse densité	-

le vieillissement des plastiques

K	une constante qui dépend de la nature et de la température du polymère.	-
M	masse molaire	
PBT	polybutylène téréphtalate	-
PET	polyéthylène téréphtalate	-
PMMA	polyméthacrylate de méthyle	-

POM	polyoxyméthylène	-
------------	------------------	---

le polychlorure de vinyle

PVC	Le polychlorure de vinyle	-
------------	---------------------------	---

VCM	monomère de chlorure de vinyle gazeux	-
------------	---------------------------------------	---

Chapitre II : Les microplastiques

GPI	granulés de pré-production industriels	-
------------	--	---

Chapitre III: l'adsorption

C₀	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
----------------------	--------------------------------------	-------------

C_e	Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre	mg/l
----------------------	--	-------------

C_t	concentration de l'adsorbat à un temps t	mg/l
----------------------	--	-------------

m_a	Masse d'adsorbant	g
----------------------	-------------------	----------

m_a	masse d'adsorbant	g
----------------------	-------------------	----------

q_a	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	mg/g
----------------------	--	-------------

q_t	quantité adsorbée à un temps t	mg/g
----------------------	--------------------------------	-------------

V	volume de la solution	l
----------	-----------------------	----------

Chapitre IV: les métaux lourds

Cd	Cadmium	-
-----------	---------	---

Le CIRC	Centre international de recherche sur le cancer	-
----------------	---	---

Ni	Nickel	-
-----------	--------	---

Pb	Plomb	-
-----------	-------	---

Zn	Zinc	-
-----------	------	---

Partie pratique

Chapitre I : matériels et méthodes

C₀	concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
----------------------	--------------------------------------	-------------

C_t	concentration de l'adsorbat à un temps t	mg/l
----------------------	--	-------------

h	la vitesse initiale d'adsorption	mg.g⁻¹.min⁻¹
----------	----------------------------------	---

ICP/MS	Spectrométrie de masse par plasma a couplage inductif	-
---------------	---	---

K_{2P}	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	g.mg⁻¹.min⁻¹
-----------------------	--	---

K_{int}	constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire	mg/g min^{1/2}
------------------------	---	-------------------------------

K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	l/mg
$q_e \text{ cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle	mg/g
$q_e \text{ exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue de l'expérience	mg/g
q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
R^2	Coefficient de corrélation	
R_L	Facteur de séparation à l'équilibre	mol/mg
ξ	Constante	-

Partie théorique

Introduction générale

Introduction

À l'heure actuelle, le plastique a inconsciemment pénétré tous les aspects de la vie, de l'industrie à l'agriculture et de la technologie à la vie humaine (**Hindawi, 2021**).

En raison de leur faible coût, de leur légèreté, de leur durabilité et de leur extensibilité, les plastiques sont largement utilisés dans le monde entier. La consommation mondiale de plastiques est estimée à 348 millions de tonnes en 2018 (**E. Yousif, R. Haddad, 2019**).

Bien que les produits en plastique nous apportent beaucoup de commodité, ils peuvent également pénétrer dans l'environnement et causer des dommages (**F. Salvador, al ; 2013**).

Les déchets plastiques dans l'environnement sont fragmentés en petite particule sous l'effet des actions physiques et chimiques sous le phénomène de vieillissement (**S. Settiti, B.Hamdi, 2021**). Si le diamètre de ces plastiques n'est pas supérieur à 5 mm, ils peuvent être définis comme des micros plastiques, on trouve de nombreux micros plastiques et d'autres polluants selon les zones d'activités humaines, qui ont un impact négatif important sur la vie humaine, animale et végétale.

Les mécanismes de formation par fragmentation des macroplastiques sont aujourd'hui mal compris. La compréhension passe par le vieillissement accéléré de matériaux en laboratoire dans des conditions semblables au milieu marin.

Notre travail s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés par I. Serrai et B. Hamdi sur le vieillissement de polychlorure de vinyle (PVC) primaire au laboratoire (**I. Serrai & B.Hamdi, 2022**). Ces travaux ont comme objectif d'irradier artificiellement du PVC primaire dans des conditions similaires au milieu marin (lumière UV/visible, agitation continue, force ionique de l'eau de mer, microorganismes).

Les résultats préliminaires de cette étude ont montré clairement que les microplastiques en PVC ont subi un changement profond dans leur structure chimique, leur texture poreuse et leur structure physique. Il a été démontré que le vieillissement artificiel du PVC fait augmenter la surface spécifique, le volume des pores, la rugosité de surface et la densité du polymère ce qui suggère une grande capacité de retenir les polluants en mer.

Dans cette objectif, nous avons examiné dans ce travail la capacité d'adsorption de 04 métaux lourds (Pb, Zn, Cd et Ni) sur les différents échantillons de PVC ayant subi un vieillissement artificiel pendant 06 mois.

Introduction

Les microplastiques sont des vecteurs potentiels qui peuvent adsorber les métaux lourds dans les milieux aquatiques en raison de leurs surfaces spécifiques. Il est fort probable que les métaux lourds adsorbés sur des microplastiques peuvent être transférés à une grande variété d'espèces aquatiques pélagiques ou benthiques (**Digka et al, 2018**).

De même, les métaux lourds fixés sur les microplastiques ont un potentiel de bioaccumulation tout au long de la chaîne alimentaire (**Galloway, 2015**).

Par ailleurs, il est à noter que l'adsorption des métaux lourds par les microplastiques peut être influencé par les propriétés des microplastiques, la taille des pores, la surface chimique ainsi que la morphologie texturale et structurale superficielle.

Dans le but de répondre à ses hypothèses, nous avons testés différents paramètres influençant la quantité adsorbée en métaux lourds ; pour cela, nous avons choisi d'appliquer des tests d'adsorption en régime statique (Batch) dans des réacteurs adaptés en utilisant une eau synthétique dans des conditions opératoires bien contrôlées en température, vitesse d'agitation, pH, durée de contact, quantité de microplastiques, concentration en métaux traces métalliques.

L'objectif final recherché par cette étude est de tester le degré de réactivité des PVC ayant subi un vieillissement artificiel vis-à-vis des métaux lourds et par conséquent de prévoir les impacts d'écotoxicologie sur les organismes marins.

Ce manuscrit regroupe deux parties :

Le cadre théorique qui comprend sept chapitres

Le premier chapitre : présente un état de l'art sur l'histoire, la production, la consommation et le devenir des plastiques dans le monde et leur impact sur l'homme et l'environnement, ce chapitre porte aussi sur le vieillissement des plastiques et la dégradation environnementale des plastiques sous toutes les conditions. On focalisant sur l'exemple de PVC.

Le deuxième chapitre est focalisé sur les microplastiques, leurs types, leurs sources, leurs origines, et leurs toxicités.

Le troisième chapitre aborde plus précisément l'adsorption, le fonctionnement de ce phénomène, et les facteurs qui l'influencent.

Introduction

Le quatrième chapitre porte sur les métaux lourds et leurs toxicités, en se focalisant sur les métaux étudiés dans ce travail.

Le cadre pratique qui regroupe deux chapitres

Le premier chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés qui traite toute la partie expérimentale

Le deuxième chapitre présente une synthèse des principaux résultats de cette étude.

Chapitre I: Les plastiques

I. Les plastiques

1. Historique

Les premiers plastiques inventés au milieu du XIXe siècle étaient obtenus à partir des matières premières naturelles.

En 1855, le premier plastique industriel synthétique, la parkésine, est exposé à l'exposition universelle de Londres en 1862 (**Heinrich-Böll-Stiftung France, 2020**). Il est fait de cellulose.

Le début du 20ème siècle les avancées chimiques, permettant de nouvelles productions industrielles de plastique vierge de toute molécule qui existe dans la nature, comme la bakélite, puis quelques années plus tard, les plastiques que nous connaissons aujourd'hui, tels que le chlorure de polyvinyle (PVC), Polyéthylène (PE) ou Polystyrène (PS). Il existe environ 30 000 polymères enregistrés dans l'UE (**Strungaru et al, 2019**).

Le plastique déclenche une véritable révolution, tant les propriétés de ce nouveau matériau semblaient illimitées (souple, transparent, très résistant, etc.). Ces matières envahissent rapidement notre quotidien et sont désormais omniprésentes dans les emballages de nos supermarchés ; modes de transport ; hôpitaux ; la plupart de nos vêtements contiennent des suspensions colloïdales dans la peinture ou les fibres textiles.

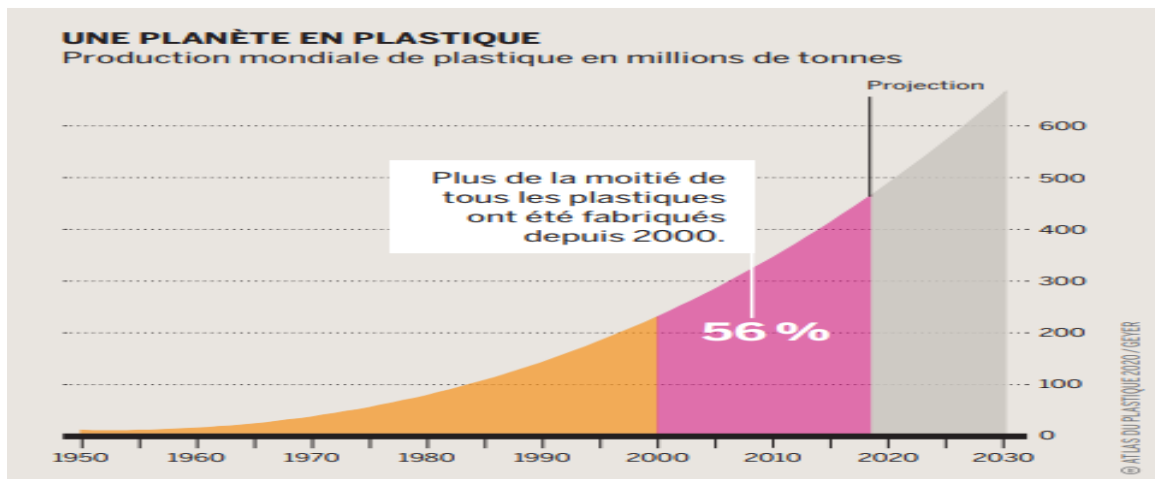


Figure I- 1: la production mondiale de plastique en millions de tonnes (L'ATLAS DU PLASTIQUE, 2020)

Sont des matériaux techniques nécessaires au bon fonctionnement des sociétés industrialisées. À mesure que la demande de ces matériaux dans notre société industrielle augmente, leur production augmente également, tandis que dans le même temps, la quantité de déchets

plastiques générés chaque année continue d'augmenter. Ces déchets persistent dans le temps, s'accumulent dans l'environnement et créent des risques (**L'ATLAS DU PLASTIQUE, 2020**).

2. Production

Le raffinage (distillation) du pétrole brut permet de séparer les molécules qui composent le pétrole brut, qui sont principalement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les plus lourds sont utilisés pour produire des carburants, tandis que les plus légers sont utilisés pour fabriquer des polymères.

Ces naphthas sont traités une deuxième fois pour obtenir des molécules plus petites : les monomères. Une variété de polymères aux propriétés différentes peut être synthétisée à partir de ces monomères en contrôlant les conditions expérimentales. Par exemple, la polymérisation de l'éthylène produira du polyéthylène souple, léger et peu coûteux, utilisé pour fabriquer des sacs en plastique et des films alimentaires.

3. Définition

Lorsque des polymères organiques synthétiques sont ajoutés à certains additifs destinés à ajuster leurs propriétés, ils sont appelés matières plastiques. Un polymère est généralement défini comme "un produit composé de macromolécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes (blocs de construction), liés en nombre suffisant pour produire un groupe d'addition ou de suppression d'éléments" (**ISO 472**).

4. Types de polymères plastiques et leurs caractéristiques

Les polymères plastiques sont divisés en trois catégories, qui diffèrent par leur structure et leurs liaisons intermoléculaires : (**Aucher, 2009**).

4.1. Thermodurcissables

Ces polymères ont une structure tridimensionnelle forte et des liaisons covalentes. Ils se forment sous l'action de la chaleur, et cette transformation est irréversible. (**Chattan, 1998**).

4.2. Thermoplastiques

Structures linéaires qui peuvent être modélisées de manière réversible, car les polymères deviennent malléables à haute température et deviennent solides une fois la température abaissée (**Chattan, 1998**).

En moyenne, 90 % des polymères sont sous forme de polymères thermoplastiques (**Plastiques européens, 2016**).

4.3. Les élastomères

Ils représentent des polymères aux propriétés élastiques pouvant supporter de grandes déformations, comme l'étirement, tout en ayant la capacité de reprendre leur forme d'origine. Les principaux élastomères sont: les caoutchoucs, et les néoprènes.

5. Composition

Les matières plastiques sont généralement composées d'une matrice polymère. La matrice polymère est responsable des propriétés principales du matériau (mécanique, thermique, etc.), et divers additifs peuvent être ajoutés pour ajuster les propriétés (les pigments apportent couleur et améliorent la stabilité des propriétés anti-âge, plastifiants pour améliorer la ductilité, charges pour réduire les coûts, renforts pour ajuster les propriétés mécaniques, etc.). De ce fait, les plastiques sont souvent constitués d'un "cocktail" d'additifs divers dont la nature et les proportions sont mal connues (**Georges, 2019**).

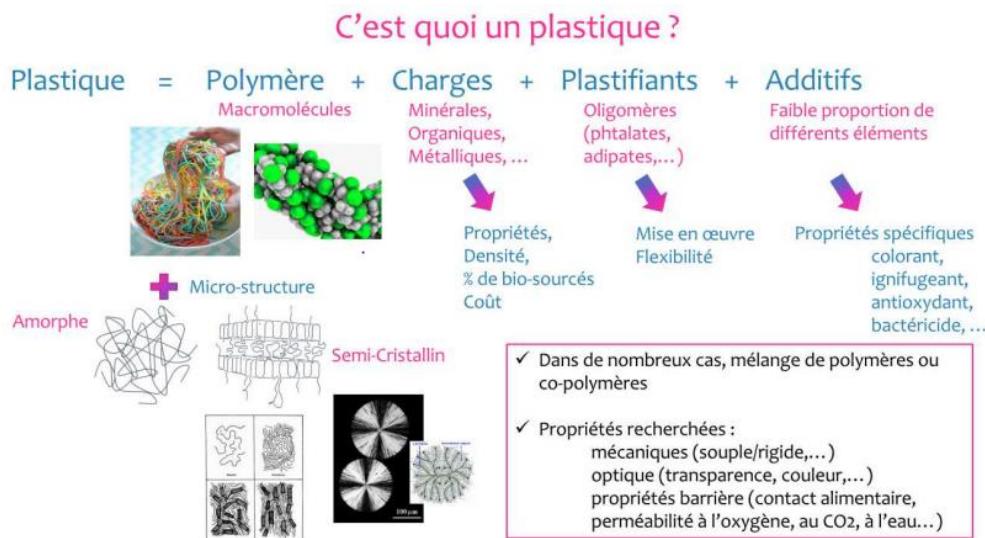


Figure I- 2:Composition et structure du plastique (Georges, 2019).

5.1. Polymères plastiques

5.1.1. Le polypropylène

Est polymérisé à partir de propylène (C₃H₆), une oléfine produite à partir d'éthylène. Il a la plus faible densité des 7 principaux polymères. Le PP est le polymère le plus produit en Europe (19%) et son utilisation est principalement concentrée dans les emballages

alimentaires sous forme de films ou de plastiques rigides, mais il peut aussi être utilisé comme fibre dans les textiles et même comme mousse synthétique dans certains domaines (M. Constant, 2018).

5.1.2. Le polyéthylène

Est formé par la polymérisation de l'éthylène ou de l'éthylène (C_2H_4), qui est la structure la plus simple parmi les oléfines. Il a une densité très faible, inférieure à celle de l'eau. Il existe sous différentes formes, en fonction de la longueur de ses branches et donc de sa densité. Cette diversité de PE peut être attribuée à trois catégories : PE basse densité (PE-BD), moyenne densité (PE-MD) et haute densité (PE-HD). Il regroupe 30% de la production européenne sous toutes ses formes. Le PE est principalement utilisé sous forme de film pour les emballages alimentaires à faible densité et davantage sous forme de plastique dur pour les hautes densités. Aussi fibre et mousse PE (M. Constant, 2018).

5.1.3. Le polychlorure de vinyle

Est un polymère de chlorure de vinyle ou chlorure de vinyle (C_2H_3Cl), composé d'éthylène et de chlore. Il a la densité la plus élevée des 7 principaux polymères. Il est rigide mais peut être ramolli en ajoutant des plastifiants. Il représente 10 % de la production européenne et est principalement utilisé dans la construction, par exemple comme forme rigide de conduite ou comme forme souple de câble isolé (M. Constant, 2018).

5.1.4. Le polyuréthane

Provient de la polymérisation d'uréthanes, une classe de composés organiques produits par la réaction d'isocyanates et d'alcools. C'est le seul polymère thermodurcissable majeur parmi les 7 polymères majeurs. Elle est plus dense que l'eau de mer, produit moins de 10 % de la production européenne et est principalement utilisée comme mousse dans l'industrie de la construction (M. Constant, 2018).

5.1.5. Le polyéthylène téréphtalate

Est un polyester spécial dont les monomères contiennent des groupes fonctionnels ester ($R-COOR$) et, contrairement au polyéthylène, ne contiennent pas de phtalates. Il est également plus dense que l'eau de mer et produit dans moins de 10% de la production européenne, principalement utilisé comme récipients pour aliments et boissons, mais aussi comme fibre dans les textiles (M. Constant, 2018).

5.1.6. Le polystyrène

Est polymérisé à partir de styrène (C₈H₈), un composé organique aromatique. Il est également moins dense que l'eau. Le polystyrène existe également sous diverses formes, dont la plus courante est la forme expansée, qui est généralement constituée de sphères millimétriques agrégées. Il produit moins de 10% de la production européenne et est utilisé principalement pour l'emballage, mais aussi dans la construction sous forme de plastique rigide ou de mousse (M. Constant, 2018).

Tableau I- 1: Principaux polymères et toxicité des monomères associés

Polymère	Formule	utilisation	monomère	danger
PP	$(-\text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	Emballage	Propylène (100%)	Inflammable (I)
PE-BD	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Emballage	Ethylène (100%)	Toxique (II)
PE-MD	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Emballage	Ethylène glycol (39%)	Toxicité oral aigue (II)
PVC	$(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$	Construction	Vinyl chloride (100%)	Cancérogène (V)
PUR	$(\text{O}-\text{NH}-\text{RI}-\text{NH}-$ $(\text{C}-\text{O})-\text{O}-\text{R}_2-\text{O})_n-$	Autres	Propylène oxide (58%) Ethylène oxide (7%) Toluène-diisocyanate (TDI) (29%) 4.4-methylenediphenyl Diisocyanate (MDI) (52%)	Cancérogène (V) Mutagène (V) Cancérogène (V) Mutagène (V) Toxicité aigue (IV) Sensibilité respiratoires (IV) Sensibilité respiratoires (IV) Sensibilité Dermique (IV)
PET	$-[0-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-$ $\text{pPh}-\text{CO}]_n-$	Emballage	Ethylène glycol (39%)	Toxicité aigue (II)
PS	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})_n-$	Construction	Styrène (93%)	Toxicité aigue (II) Irritant (II)

Danger classé I (peu sévère) à V (très sévère). Usages : (PlasticEurope, 2017) ; Toxicité des monomères : (Lithner et al, 2011) ; formule chimique : (Saunders, 1988).

5.2. Additifs fonctionnels

5.2.1. Plastifiants

Les plastifiants sont une classe d'additifs utilisés pour augmenter la douceur et la flexibilité des plastiques. Ils sont potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement principalement en tant que perturbateurs endocriniens (**Wang et al, 2016**).

5.2.2. Autres additifs fonctionnels

Il existe une variété de fonctions qui peuvent être ajoutées aux plastiques pour améliorer leurs performances et les rendre adaptés à tous les types d'utilisation. Les principaux additifs fonctionnels utilisés sont : les antioxydants, Les retardateurs de flamme, les stabilisateurs solaires et thermiques, facilitateurs d'adhésion, et les agents gonflants.

5.3. Charges et pigments

Les charges sont des substances solides non miscibles dont le but est de réduire le coût de production des plastiques, d'améliorer leurs propriétés ou de modifier leur densité. Ils peuvent constituer plus de 50 % de la masse plastique. Les pigments sont utilisés pour colorer les plastiques. Deux de ses additifs peuvent contenir des contaminants dont des métaux lourds (**Constant, 2018**).

6. Principaux secteurs producteurs de déchets plastiques

Le principal secteur consommateur de plastique et potentiellement générateur de déchets plastiques est celui de l'emballage, qui produit environ 40 % de la production européenne de plastique (**PlasticEurope, 2017**). Le deuxième secteur consommateur de plastique est le secteur du bâtiment et des travaux publics. Les plastiques sont là notamment pour l'isolation, la plomberie, le décapage, la peinture .L'industrie automobile est le troisième plus grand producteur/utilisateur de matières plastiques. Le plastique peut réduire le poids des véhicules, économisant ainsi du carburant. La dernière grande source sectorielle en Europe est l'agriculture. Une autre source de plastique est constituée par les engrais à libération lente (control release fertilizants en anglais).L'industrie textile n'est pas incluse dans les statistiques européennes sur les plastiques, mais sa production mondiale est en augmentation, approchant les 70 millions de tonnes en 2010, dont 70 % de plastique (**Napper et Thompson, 2016**). Bien que le secteur maritime ne soit pas répertorié comme le plus grand utilisateur de

plastiques, leurs utilisations sont vastes et variées, notamment le transport maritime, la navigation, la pêche et l'aquaculture (Franecker et al, 2011).

7. De la terre à l'océan

Les sources de débris plastiques, qu'elles soient intentionnelles ou non, se répartissent en deux grandes catégories (Law, 2017).

- les ressources marines (par exemple, l'aquaculture, la pêche, les plates-formes offshore, le transport maritime)
- ressources terrestres (par exemple, les activités industrielles, l'agriculture, le tourisme, les catastrophes naturelles). Les déchets terrestres sont souvent transportés par le ruissellement, le vent ou déversés directement dans les océans, les ruisseaux et les rivières. (Lebreton et al, 2017) contribution varie selon les saisons. La plupart des apports se produiront lors des crues hivernales (Hurley et al, 2018).

8. La distribution et l'accumulation de plastiques dans l'océan

Ils sont fortement influencés par les courants océaniques et le vent. En raison de leur densité, une grande partie du plastique flotte à la surface de l'océan.

Les déchets plastiques sont transportés vers la circulation océanique 2 et s'y accumulent. Ces régions d'accumulation sont souvent appelées le "Septième Continent". Il existe cinq circulations océaniques principales : Pacifique Nord et Sud, Atlantique Nord et Sud et Océan Indien.

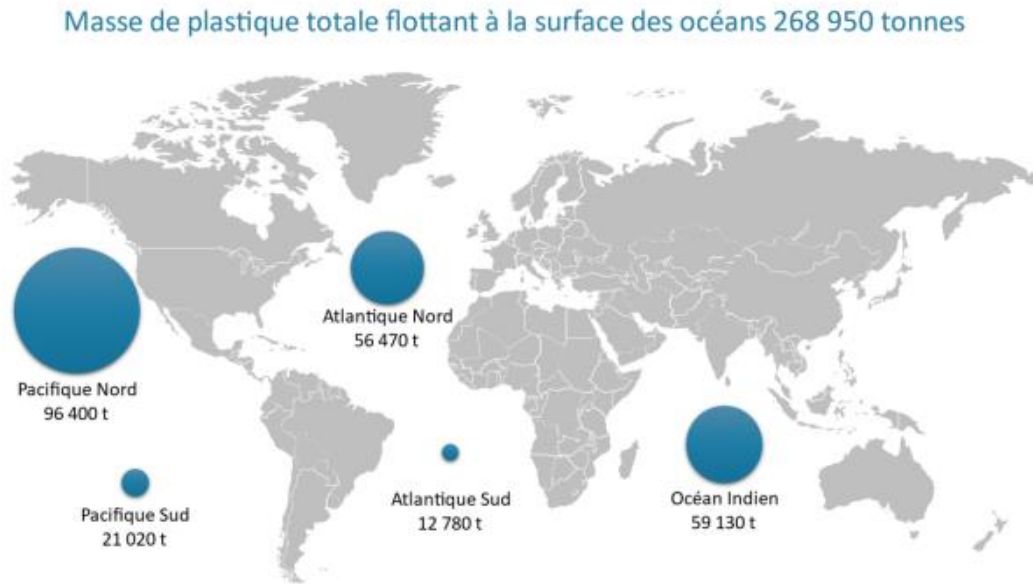


Figure I- 3: Masse de plastique à la surface des gyres océaniques en 2013

Ces données prennent seulement en compte les plastiques dans les eaux de surface et ne considèrent pas la colonne d'eau ou le fond marin (Eriksen et al, 2014).

9. Le cycle de vie plastiques dans l'océan

Les plastiques en milieu marin sont des matériaux persistants. Comme pour les autres matériaux organiques, les facteurs environnementaux entraînent une dégradation ; des modifications des propriétés physico-chimiques (vieillessement) et structurales (fragmentation) (Julienne, 2019). La vitesse à laquelle ils se dégradent augmente avec le temps d'exposition

10. Impact des débris plastiques sur les écosystèmes marins et côtiers

10.1. Impacts indirects sur le milieu naturel

Lorsque la quantité de déchets sur la plage est élevée, les autorités municipales mettent en œuvre un nettoyage mécanisé au lieu d'un nettoyage manuel, ce qui provoque simultanément Et l'érosion des plages Et l'érosion des plages (Andre, 2000).

10.2. Impacts directs sur la faune

10.2.1. Ingestion

L'ingestion de débris plastiques est responsable de la mort de nombreuses espèces marines.

44 % des espèces d'oiseaux de mer sont connues pour ingérer des débris de plastique (**Rios et al, 2007**). Par exemple, en nourrissant les albatros à pieds noirs, leurs poussins transportent des granulés de plastique qui gâchent souvent leur nourriture (**Mallory, 2008**).

10.2.2. Enchevêtrement

Les étranglements, notamment les cordes synthétiques marines, les cordes et les filets dérivants, seraient responsables de la mort de nombreuses espèces marines (oiseaux, mammifères marins, tortues, etc.). En conséquence, plus de 267 espèces dans le monde sont concernées par le phénomène des déchets plastiques, dont 86 % des espèces de tortues marines, 44 % des espèces d'oiseaux et 43 % des espèces de mammifères marins (**Derraik, 2002**).

10.3. Impact socio-économique

10.3.1. Les nuisances vis-à-vis de la population humaine

Les déchets trouvés sur les plages peuvent avoir causé de nombreuses blessures aux usagers (**André, 2000**). Les particules de plastique peuvent également être nocives pour la santé humaine.

Les particules de plastique ont une forte capacité à absorber les produits chimiques hydrophobes, notamment le DDT et les PCB. Leur ingestion d'organismes marins augmente le risque d'entrée dans la chaîne alimentaire et d'exposition possible pour l'homme ; au sommet de la chaîne alimentaire ; le long de la chaîne végétale (**Adams et al, 2007**).

10.3.2. Nuisance à l'activité humaine

L'un des principaux impacts concerne les activités touristiques. La perception de déchets situés sur le littoral est préjudiciable à l'image du site et constitue ainsi une nuisance esthétique. Gênant la fréquentation touristique, les déchets flottants peuvent entraîner une gêne importante à la navigation (**André, 2000**).

10.3.3. Les nuisances économiques

Le nettoyage des plages et l'élimination des déchets imposent des coûts énormes sur les espaces communs. Lorsque les varechs sont gâtés par ces déchets, ils ne sont que dangereux et

insalubres, avec tout désir de développement touristique, la municipalité est donc obligée de les assainir (**Poitou, 2003**).

La pêche professionnelle est fortement impactée par les déchets plastiques des océans, et la production mondiale de poisson connaît une baisse vertigineuse. Un tiers du transport net est constitué de déchets marins, principalement du plastique.

10.4. Impact des additifs

. Les additifs ayant des effets perturbateurs endocriniens peuvent avoir des effets négatifs même à de très faibles niveaux de mg/L à µg/L (**Cole et al, 2011**).

De plus, selon une étude, le coût pour la santé humaine des perturbateurs endocriniens (**Trasande et al, 2015**).

Outre leurs effets perturbateurs endocriniens, certains phtalates sont également connus pour leurs effets sur l'épigénétique et l'apparition de pathologies à l'âge adulte (**Benjamin et al, 2017**).

11. Les plastiques en Algérie

11.1. Cadre réglementaire

En Algérie, les déchets plastiques et les déchets d'emballages sont soumis à une série de textes réglementaire :

- Loi n° 01-19 du 27 ramadan 1422 du 12 décembre 2001, portant gestion, contrôle et élimination des déchets.
- Arrêté administratif correspondant au 6 ramadan 1423 du 11 novembre 2002, relatif aux déchets d'emballages.
- Correspondant à l'arrêté n°10 Joumada Ethania 1425 du 28 juillet 2004, définissant la procédure de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des aliments ou des objets destinés à être manipulés par des enfants.
- Correspond à Aouel Joumada Ethania Décret exécutif n°1425 du 19 juillet 2004 fixant les modalités de création, d'organisation, d'exploitation et de financement des filières de recyclage et de valorisation des déchets d'emballages. Concernant la classification des déchets plastiques, celle-ci est basée sur différentes catégories de déchets (déchets ménagers et assimilés - déchets spéciaux déchets dangereux spéciaux).

11.2. Consommation des plastiques en Algérie

Selon le Centre national de l'informatique et des statistiques (CNIS), l'Algérie a importé près de 2,03 milliards de dollars d'intrants pour l'industrie du plastique en 2017, contre 1,9 milliard de dollars en 2016 et 1,7 milliard de dollars en 2015.

En termes de consommation de ce matériau, une croissance annuelle de 11% a été enregistrée au cours de la dernière décennie, passant de 10kg par personne en 2007 à 23kg en 2017 et devrait être de 25,8kg en 2020, 60% pour les emballages, 20% utilisé dans l'industrie de la construction et le reste est utilisé dans d'autres industries (agence nationale des déchets, 2018).

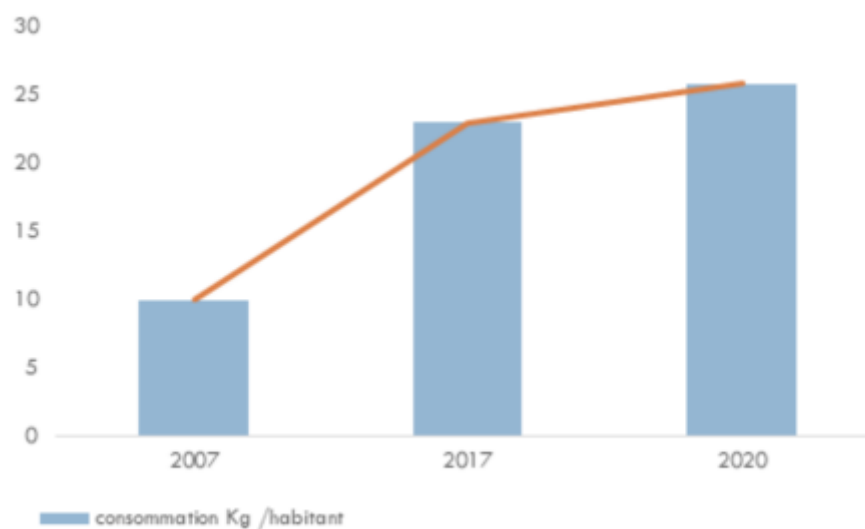


Figure I- 4: L'augmentation de la consommation du plastique en Algérie durant les dix dernières années (Agence nationale des déchets, 2018)

II. Le vieillissement des plastiques**1. La dégradation des plastiques**

La dégradation est toutes les modifications des propriétés physico-chimiques (vieillissement) et structurales (fragmentation) causées par des facteurs environnementaux plus ou moins agressifs (oxydation ; photolyse ; hydrolyse ; stress, etc.). L'ampleur de la dégradation augmente avec la durée d'exposition du matériau et l'importance de plusieurs facteurs qui peuvent parfois agir en synergie. Cette dégradation rend le matériau inutilisable.

L'environnement est principalement à l'origine de la dégradation des polymères par différentes substances telles que la lumière du soleil, la température, la pluie, l'humidité, les polluants, les cycles thermiques et la teneur en oxygène.

2. Le vieillissement des plastiques

Est un groupe de modifications physico-chimiques qui modifient progressivement les propriétés des polymères. Ce changement est une composante de la dégradation, car de nombreuses propriétés utiles (résistance optique, mécanique, électrique, électrique, rigidité, etc.) sont compromises dans le processus.

2.1. Le vieillissement physique

N'implique pas de modifications chimiques des macromolécules ou des additifs, il s'effectue soit par transfert de masse, c'est-à-dire adsorption ou désorption de la matière par la matière (pénétration de solvants, migration d'additifs, etc.), soit sans transfert de masse, il se produit sous contrainte mécanique ou après relaxation.

2.2. Le vieillissement chimique

Implique une modification chimique des matériaux. Il peut s'agir d'un vieillissement causé par une attaque chimique ou une dégradation chimique. La dégradation chimique des propriétés des polymères peut en effet avoir différentes origines chimiques : thermochimique, radiochimique, hydrolytique, photochimique. Dans le milieu aquatique, ce sont principalement des phénomènes photochimiques et hydrolytiques qui sont à l'œuvre. Le vieillissement chimique comprend (Verdu 2002) :

2.2.1. Le vieillissement thermochimique

Qui correspond à tout vieillissement chimique sous atmosphère inerte (thermolyse) ou sous air (oxydation thermique) dont la cinétique dépend principalement de paramètres extérieurs, à savoir la température. Pour le cas particulier de la dégradation à très haute température, on parle de pyrolyse.

2.2.2. Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement causé par l'exposition directe au rayonnement solaire. Le rôle principal de tout processus photochimique est d'absorber les photons. Cette absorption va faire entrer l'absorbeur A dans un état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau d'énergie électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité indépendante de l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas la lumière UV, c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Ensuite, le vieillissement photochimique est associé à des défauts structuraux et à la réactivité des impuretés absorbantes qui provoquent la réactivité du polymère.

2.2.3. Vieillissement radiochimique

Par rayonnements ionisants de haute énergie (X, alpha, bêta, gamma, neutrons).

2.2.4. Le vieillissement hydrolytique

Accompagné d'hydrolyse, conduit à une scission statistique des chaînes macromoléculaires des polymères et en fin à des modifications des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, le taux de chimie élémentaire lui-même est faible et le processus est généralement régi par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

- Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique:
- Les coupures statistiques des chaînes

Le processus de clivage dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure, ce qui correspond à la production de deux chaînes polymères à partir d'une seule chaîne polymère (Verdu, 1990).

Le terme "statistiques" ne correspond pas forcément à la réalité, il est utilisé car il fait partie du terme courant "découpage en chaîne aléatoire".

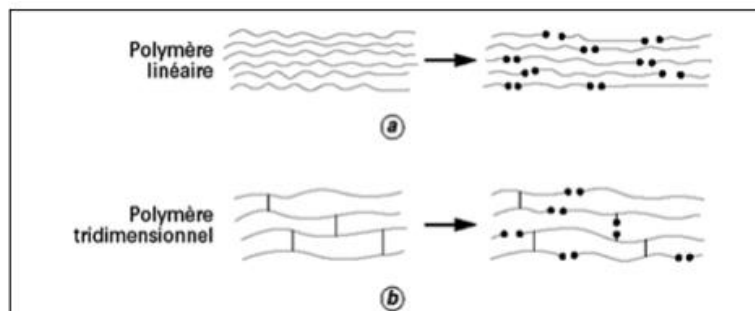


Figure II- 1: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires Tirée de (Verdu, 1990).

- La réticulation

C'est le processus inverse de la coupe à la chaîne. Il en résulte une augmentation du poids moléculaire due à la création d'une « grande » chaîne à partir de deux chaînes polymères (Verdu, 2002).

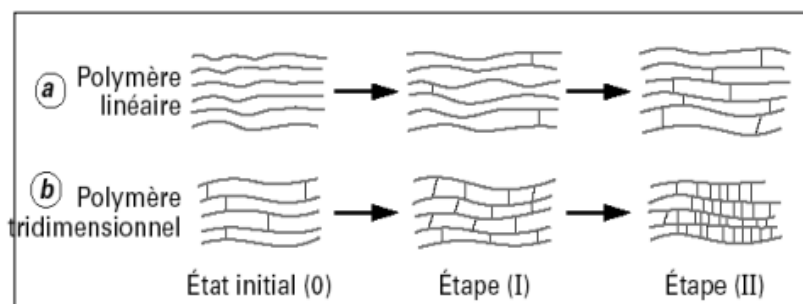


Figure II- 2: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère

Si certains polymères réagissent principalement par scission de chaîne (polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres polymères, en revanche, peuvent subir simultanément scission et croisement de chaîne Liés (polyéthylène

(PE), polyvinyle chlorure (PV), de nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

Les réactions de dépolymérisation: qui sont, comme son nom l'indique, la dépolymérisation est la réaction inverse de la polymérisation. A ce titre, ils impliquent une élimination séquentielle de molécules monomères issues de sites préexistants particulièrement instables (tels que des bouts de chaîne) ou un clivage aléatoire.

Les réactions qui préservent le squelette macromoléculaire: pour des vitesses de propulsion relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement pas d'effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés du polymère, principalement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réaction se produit principalement au niveau des groupements pendants, soit par leur modification, élimination et formation de doubles liaisons, soit par cyclisation intramolécule (Verdu, 1984).

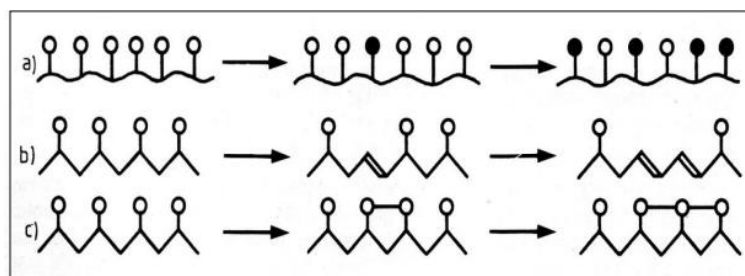


Figure II- 3: Les principaux types de réactions la dépolymérisation

Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramolécule Tirée de (Verdu, 1984).

3. La fragmentation

Désignera le processus par lequel le polymère se divisera en plusieurs morceaux.

4. La biodégradation complète d'un matériau

Cela équivaut à la conversion de toutes les substances en biomasse et en molécules inorganiques : principalement la conversion de CH_4 , NH_3 et CO_2 , et la véritable disparition correspondante des substances est la minéralisation. Ainsi, pour obtenir une biominéralisation, deux conditions doivent être remplies : le matériau doit être exposé à un environnement biologique propice à la biodégradation, et sa structure chimique doit pouvoir être décomposée par des enzymes microbiennes.

La biodégradation des plastiques est le processus de conversion du carbone organique en tout ou en partie en biogaz (dioxyde de carbone, méthane, sulfure d'hydrogène, ammoniac et dihydrogène) et en biomasse par des micro-organismes (bactéries et champignons) capables d'utiliser les plastiques comme source de carbone (Mohee et al, 2008 ; Shah et al, 2008).

Par exemple, dans le cas du polyéthylène, les micro-organismes peuvent attaquer les groupes méthyle terminaux.

Le polymère est ensuite transformé en monomères (esters et acides) avant d'être minéralisé par des enzymes, produisant du dioxyde de carbone et de l'eau. La biodégradation complète des plastiques par les micro-organismes peut être exprimée par une équation simple (Andrady, 1998) :

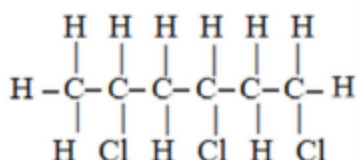


La biodégradation des plastiques est généralement très lente. Anthony Andrady compare la biodégradation du polyéthylène et de la cellulose, un polymère naturel, dans les mêmes conditions. Pour le polyéthylène, seulement 0,1 % du carbone est converti en dioxyde de carbone par an, tandis que la cellulose n'en transforme que 10 % par semaine (Andrady, 1998).

III. Le polychlorure de vinyle

1. Définition de polychlorure de vinyle

Le symbole international PVC est dérivé du nom anglais « chlorure de polyvinyle » et est un polymère thermoplastique synthétique composé de carbone, d'hydrogène et de chlore (AUSSEUR, 2002). Le PVC est une poudre blanche, inerte, inodore et inflammable. Il a été découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, grâce à Fritz Klatte (GUILLOT, 1998) qui a mis au point le procédé de fabrication.



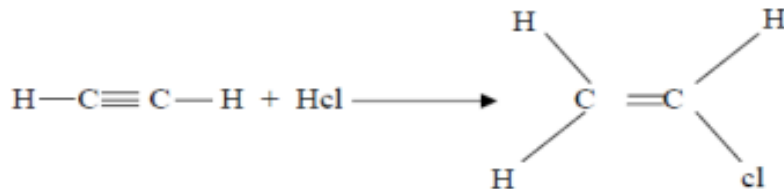
Are there chiral carbons in PVC polymers? - ECHEMI

Figure III- 1: Formule chimique du PVC (ALLINGER et al, 1984).

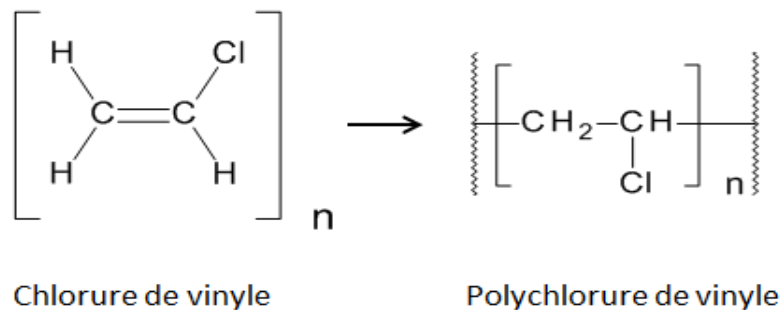
2. Mise en œuvre du PVC

Le PVC est une résine thermoplastique polymérisée à partir de chlorure de vinyle monomère.

a. L'ajout de l'acide chlorhydrique gazeux à l'acétylène :



b. Polymérisation du chlorure de vinyle monomère :



[Acetylene \(fr-academic.com\)](http://fr-academic.com)

3. Composition

Le PVC est composé de chlore (57 % en poids) et d'éthylène, un hydrocarbure composé de carbone dérivé du pétrole et d'hydrogène (43 %). Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : NaCl) (AUSSEUR, 2002).

Le PVC n'est jamais utilisé sous forme "pure" pour être transformé en produits finis : il nécessite des additifs.

4. Propriétés de polychlorure de vinyle

4.1. Propriétés physiques et chimiques

- A température ambiante, la masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ (Boukezzi, 2007).
- Le PVC se propage mal à la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz et fumées corrosifs (Boukezzi, 2007).

- En termes de chaleur, il se comporte bien sous une chaleur prolongée. Il résiste au fluage à haute température mais reste cassant à basse température (**Boukezzi, 2007**).
- Le PVC rigide est très résistant aux produits chimiques inorganiques et au chlorure de vinyle (**Soheir, Jeannette et Magdy, 2006**).

4.2. Propriétés thermiques

- Résistance au feu : le PVC se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique gazeux, mais il est auto-extinguible (**Trotignon et Verdu, 1988**).
- Conductivité thermique : environ 0,2 W.m-1.K-1.
- Capacité calorifique spécifique : environ 1046 J.kg-1.K-1 (**Dupuy, 1994**).

5. Applications et utilisations du PVC

Le PVC est utilisé comme isolant et gaine de protection dans les câbles :

- Dans une pièce potentiellement explosive.
- Dans les installations électriques (telles que les centrales thermiques et nucléaires), les hydrocarbures aliphatiques et les agents chimiques qui nécessitent un degré élevé de protection contre l'incendie.
- Dans l'équipement électrique des navires et des voitures.
- Alimentation d'appareils électroménagers.

6. Toxicité du PVC

6.1. Impacts sur la santé

La fabrication du PVC requiert l'emploi de nombreux additifs (plastifiants, stabilisants, lubrifiants.....) qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments (**STARNES, 1983 ; ROTH et al, 2000**). De ce fait, la migration globale des additifs dans le cas des emballages) destinés à être en contact avec les aliments est fixée à 10 mg/dm³ de matériau ou 60 mg/kg d'aliment emballé (**FUGIT et al, 2000**). Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants. Des études ont montré que certains Plastifiants phtalates, à force d'accumulation dans l'organisme, peuvent provoquer des problèmes hépatiques, des dommages aux reins (augmentation du poids) et au système reproductif (**HOLLANDE et LAURENT, 1997 ; SHIN et al, 2002 ; SHEIEH et al, 2003**).

6.2. Impact sur l'environnement

6.2.1. Effets sur l'air

Les résines PVC sont fabriquées à partir de monomère de chlorure de vinyle gazeux (VCM). En fait, le VCM est un gaz toxique. Cependant, la production s'effectue en boucle fermée et des mesures drastiques sont prises pour éviter tout transfert vers **l'écosystème (JACOBS et al, 2007)** et **(DECEUNINCK Environmental Protection Group, 1999)**. Le PVC pur est extrêmement fragile. Pour le rendre suffisamment flexible, des plastifiants sont ajoutés au polymère pur. Les plastifiants ne s'évaporent pas à température ambiante, mais commencent à migrer lentement hors du PVC peu de temps après la fabrication. Le résultat est que le PVC est extrêmement sensible à la détérioration. Le chlorure d'hydrogène est un gaz corrosif et acide produit lors de la dégradation thermique du PVC. S'il n'est pas rapidement retiré de la surface en plastique, la dégradation sera trois fois plus rapide qu'auparavant. Lors de l'incinération du PVC et d'autres déchets, la quasi-totalité du plomb et du cadmium utilisés comme stabilisants thermiques pour le PVC sont présents dans les mâchefers et les cendres volantes de l'incinérateur. Par conséquent, la dispersion de métaux lourds dans l'environnement ne peut être exclue **(HRUSKA et al, 2002)**.

6.2.2. Effets sur l'eau

Les plastiques sont largement utilisés dans la vie quotidienne et la quantité de déchets générés augmente chaque année **(IKADA, 1999 ; MERSIOWSKY, 2002 ; MARCILA et al, 2004)**. La migration des additifs contenus dans ces matériaux peut affecter le sol et l'environnement hydrique et nuire aux organismes **(HAIDER et KARLSSON, 1999)**.

7. Déchets PVC et leur recyclage

Il est à noter que tous les déchets de PVC quelle que soit leur origine, qu'ils soient domestiques, industriels ou de construction, sont classés dans une large catégorie de déchets (déchets ménagers et assimilés, déchets industriels généraux) qui ne sont ni inertes ni dangereux. Aujourd'hui, les grandes entreprises de transformation du PVC recyclent plus de 98 % de leurs déchets de production.

Chapitre II: Les microplastiques

1. Histoire de définition

La première preuve de particules de plastique de taille inférieure à quelques millimètres a été trouvée au début des années 1970.

Des fibres synthétiques ont été détectées pour la première fois dans des échantillons d'eau prélevés au large des côtes anglaises en 1971 (**Buchanan, 1971**).

En 1972, des particules pré-produites industrielles de 0,25 à 0,5 mm ont été trouvées dans la mer des Sargasses (**Carpenter & Smith., 1972**).

En 1997, la traversée du navigateur Charles Moore du Gyre du Pacifique Nord a développé l'expression "Great Pacific Garbage Patch" ("greatgarbage of the Pacific"), qui a ensuite été médiatisée comme "7th Largest Plastic Continent".

Jusqu'à 2004, que le terme « microplastiques » a été utilisé pour la première fois pour désigner ces particules de plastique inférieures à quelques millimètres présentes dans l'environnement (**Thompson et al, 2004**).

2. Catégories des microplastiques

Outre la taille, les déchets plastiques peuvent également être divisés en deux catégories en fonction de l'état du plastique : les plastiques primaires et les plastiques secondaires.

2.1. Les microplastiques primaires

Les plastiques aux dimensions microscopiques à leur arrivée dans le milieu naturel sont appelés microplastiques primaires (**Cole et al, 2011**). En raison de leurs propriétés abrasives, ils sont utilisés à la fois dans certains produits cosmétiques (**Fendall et Sewell., 2009**) et dans certains équipements de nettoyage à jet d'air (**Gregory, 1996**). Ils peuvent également se transformer en microfibrilles lors du lavage de vêtements synthétiques (**Liebezeit, 2013**).

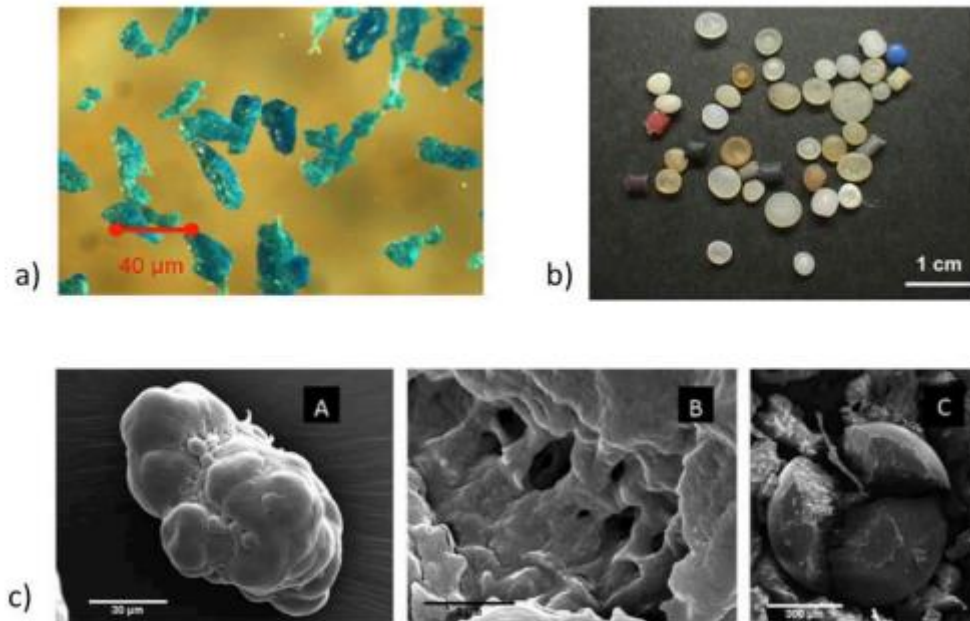


Figure II- 1: Les différents aspects de microplastique primaires (UNEP, 2016)

Microplastiques primaires : a) microplastiques extraits d'un dentifrice ; b) granulés de pré-production industriels (GPI) ; c) microplastiques issus d'un exfoliant analysés en microscopie électronique à balayage (UNEP, 2016).

2.2. Les microplastiques secondaires

La source principale de microplastiques dans l'environnement semble être liée à la formation directe de plastiques à partir de macroplastiques dans l'environnement naturel (Barnes et al, 2009). Ces particules sont appelées "plastiques secondaires". Ils résultent de la fragmentation de plastiques plus gros sous l'action de processus physiques, chimiques et/ou biologiques (Ryan et al, 2009).

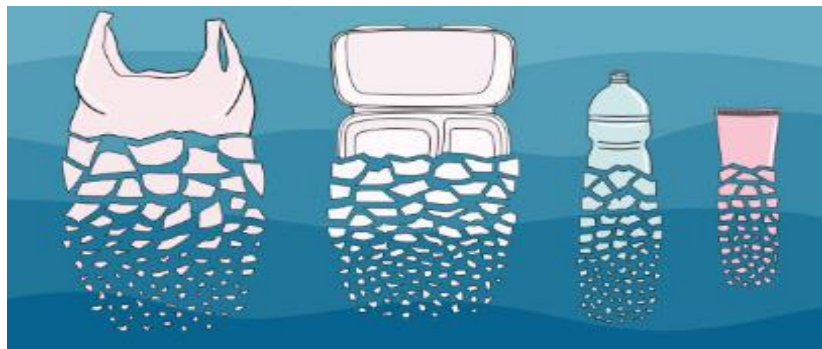


Figure II- 2: Représente la fragmentation de plastique.

Microplastique Banque d'images et photos libres de droit - iStock (istockphoto.com)

3. Taille des microplastiques

Des critères dimensionnels pour définir les "microplastiques". Cependant, ce critère n'est pas standardisé et reste l'objet de débats dans la communauté scientifique.

Concrètement, la taille limite inférieure est généralement définie par le maillage utilisé pour l'échantillonnage (généralement 330 μm).

Certains auteurs choisissent de n'inclure que les plastiques de taille supérieure à 1 ou 2 mm pour une identification plus facile (**Baztan et al, 2014**) a suggéré que les microplastiques peuvent inclure tous les fragments inférieurs à 5 mm, mais certains auteurs pensent que les microplastiques sont inférieurs à 1 mm (**Browne et al, 2010 ; Claessens et al, 2011 ; Van Cauwenbergue et al, 2013**).

En raison de l'utilisation du terme "microplastiques" pour différentes tailles de plastique, les données obtenues dans différentes études ne peuvent pas ou ne peuvent être que difficiles à comparer les unes avec les autres.

Une classification est proposée pour distinguer les nanoplastiques, les microplastiques, les mésoplastiques et les macroplastiques.

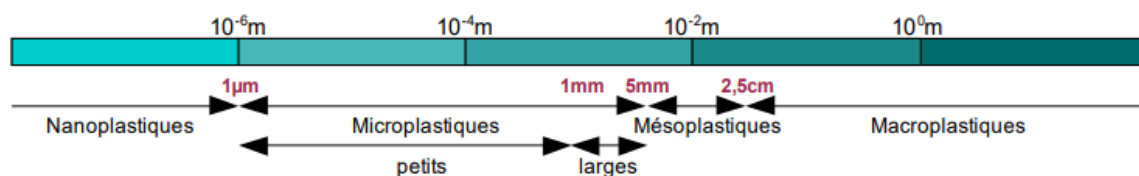


Figure II- 3: Classification des débris plastiques selon la taille
(MSFD GES Technical Subgroup)

4. Distribution des microplastiques

4.1. Dans les océans

Les microplastiques sont observés dans tous les océans, même dans les régions polaires (**Obbard et al, 2014**). La plupart des plastiques dans les océans se dégradent sur une période de plus de 100 ans, des zones d'accumulation se sont formées appelées circulations océaniques (**Moore et al, 2001 ; Eriksen et al, 2013**).

L'accumulation de microplastiques se produit principalement dans cinq grandes circulations, dont la plus importante est le Pacifique Nord (également appelé "septième continent").

Les mers semi-fermées comme la mer Méditerranée, avec un taux de renouvellement des eaux de 90 ans, sont également concernées par la pollution plastique, et la concentration de microplastiques en mer Méditerranée devrait augmenter de 8 % au cours des 30 prochaines années (Lebreton et al, 2012).

4.2. Dans les différents compartiments du milieu marin

Les microplastiques sont partout, ils ont été trouvés dans les colonnes d'eau, les sédiments, les plages et le biote du monde entier.

Les particules de plastique de faible densité ont tendance à flotter à la surface de la mer ou dans la colonne d'eau, tandis que les microplastiques plus denses que l'eau de mer (plus de 1,02 g/cm³) coulent et s'accumulent dans les sédiments. (Zettler et al, 2013).

.L'agrégation de microplastiques et de matières organiques est considérée comme la principale voie de transport des microplastiques vers les sédiments des grands fonds marins. Ainsi, les sédiments constitueront un réservoir majeur de microplastiques (Cozar et al, 2014).

Les animaux marins ingérant des microplastiques sont benthiques et pélagiques, avec différentes stratégies d'alimentation et occupant différents niveaux trophiques (Van Cauwenberghe et al, 2015).

5. Les pollutions par les microplastiques sont une menace pour l'environnement

5.1. Conséquences de l'ingestion des microplastiques

L'ingestion de microplastiques par le plancton peut affecter un large éventail de fonctions, telles que la reproduction, la croissance (Besseling et al, 2014) ou le comportement alimentaire (Cole et al, 2015).

L'ingestion de microplastiques impose des coûts énergétiques aux organismes (Watts et al, 2015). Ce coût peut se traduire par une réduction de la croissance, de la reproduction et de la santé de l'organisme (Sussarellu et al, 2016).

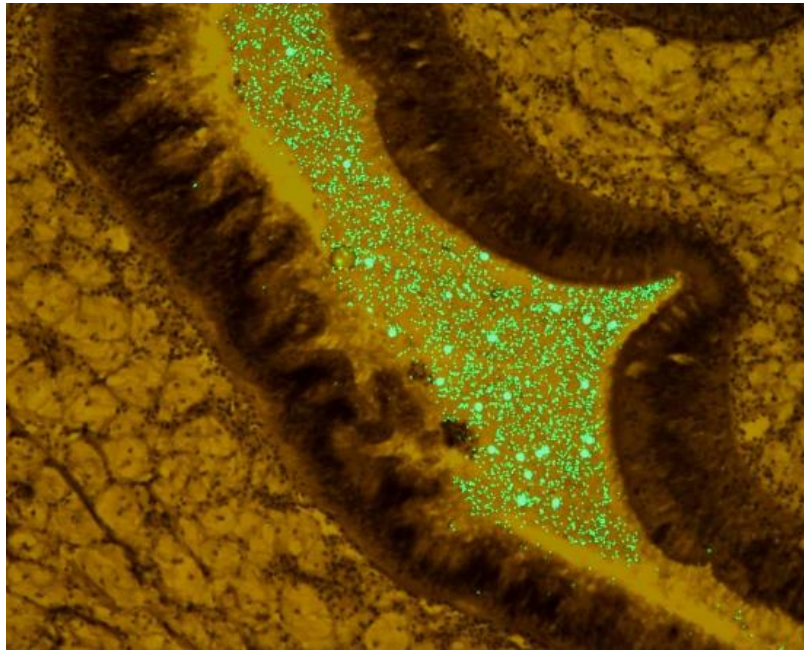


Figure II- 4: Coupe cryo-histologique du tube digestif de moules (*Mytilus edulis*) pour l'étude de la durée du transit intestinal de microplastiques fluorescents (GALGANI et al, 2020)

5.2. Les produits cosmétiques

Les microplastiques utilisés dans les produits d'hygiène franchiront les barrières du système d'hygiène et se retrouveront dans l'environnement naturel.

Ces particules ont la taille du plancton, qui sont susceptibles d'être ingérées par la vie marine.

5.3. Contamination des microplastiques par d'autres polluants

Les microplastiques ont un rapport surface/volume élevé. Cette propriété facilite l'adsorption des contaminants présents dans l'eau, tels que les métaux et des autres polluantes persistantes (Boucher et al, 2016).

5.4. Les microplastiques vecteurs de micropolluants

Les microplastiques peuvent être vus comme des véhicules de transfert d'autres pollutions (Nakashima et al, 2016), permettent ainsi de contaminer des écosystèmes qui n'ont été affectés par aucune pollution (Bouwman et al, 2016).

L'ingestion de microplastiques peut être une voie secondaire de contamination des chaînes alimentaires par des métaux lourds comme le plomb (Boucher et al, 2016) ou des polluants organiques persistants. Par conséquent, les risques environnementaux posés par les microplastiques et les micropolluants associés restent largement inconnus (Koelmans et al, 2017).

Chapitre III: L'adsorption

1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur des surfaces solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à toute la surface du solide, et pour les solides non poreux, la surface géométrique plus, pour les solides poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules fluides. Elle est transformée par une augmentation de la densité du fluide à l'interface biphasique.

Elle peut donc aller de quelques molécules en surface, puis une monocouche, à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, notamment dans les micropores (**A. V. Neimark et P. I. Ravikovitch, 1998**). On appelle "adsorbat" la molécule qui est adsorbée et "adsorbant" le solide qui adsorbe la molécule. Le phénomène inverse de la séparation moléculaire est la désorption.

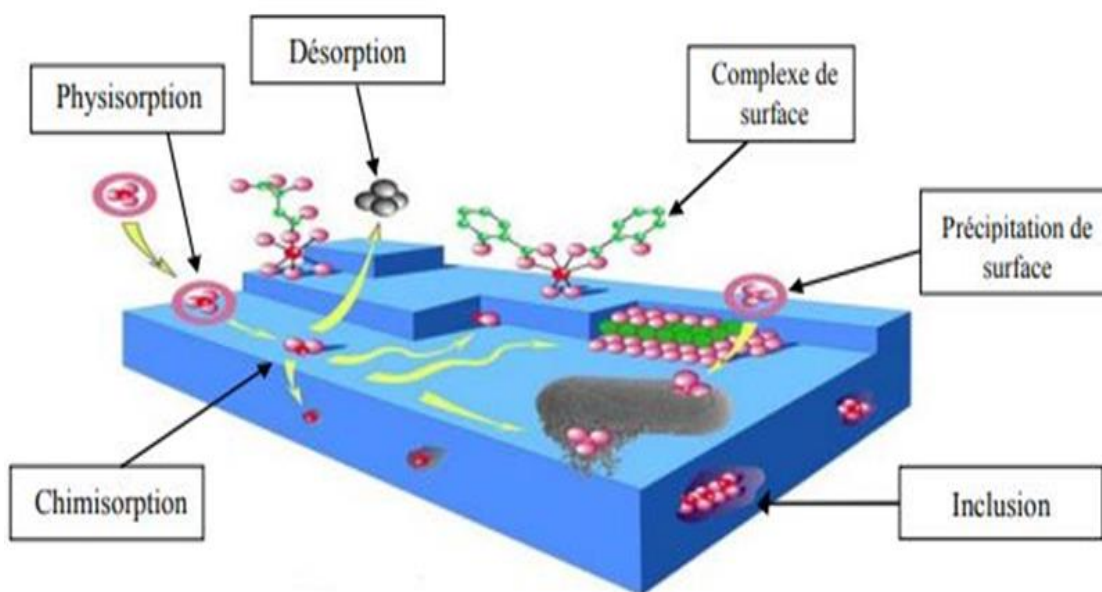


Figure III- 1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).

Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (**Inglezakis et Grigoropoulou, 2004 in Ferhat, 2012**).

- Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, il s'agit donc du phénomène de désorption.

2. Les types d'adsorption

Tableau III- 1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).

Les différents types d'adsorption	
La physisorption (adsorption physique)	La chimiosorption (adsorption chimique)
met en jeu des forces intermoléculaires faibles. Les interactions de ce genre, sont réversibles et le procédé est essentiellement un phénomène de diffusion dans les pores du matériau sans distribution. Les énergies mises en jeu sont faibles.	est due aux liaisons chimiques établies entre les molécules du soluté et les groupements fonctionnels de la surface du matériau. Les énergies mises en jeu sont plus importantes que dans le premier cas. Les interactions sont irréversibles et les sites sont spécifiques.
Les avantages	
<ol style="list-style-type: none"> 1. La fixation de la molécule se fait par liaisons relativement faibles. 2. Le mécanisme ne demande aucune énergie d'activation. 3. Il est parfaitement réversible avec aucune modification de la structure. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La fixation de la molécule se fait par liaisons covalentes. 2. L'énergie de liaisons est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. 3. Le mécanisme est beaucoup moins réversible et parfois irréversible.

Les deux mécanismes coexistent dans la pratique mais la grande partie de l'adsorption est de type physique.

3. Mécanisme d'adsorption

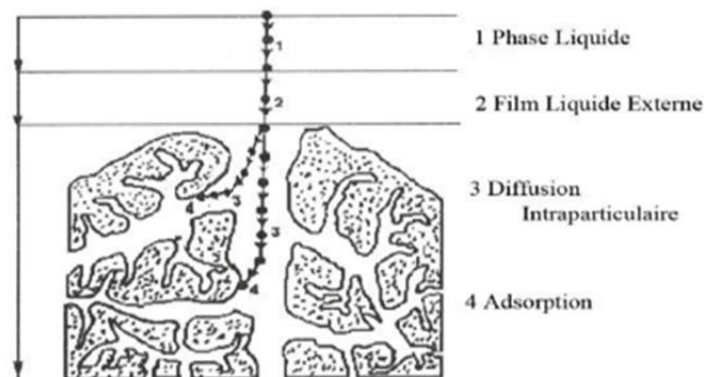


Figure III- 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux (De flora et Wetterhahn, 1989).

Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption se fait en 4 étapes:

- Transfert d'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase liquide proche de la surface du matériau (par diffusion et convection).
- Le transfert de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- Diffusion d'adsorbats sous l'influence de gradients de concentration. Les molécules peuvent diffuser d'un endroit à un autre.
- Adsorption

4. Paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau (A. ABOUZAIID, 2001) est influencé par :

Tableau III- 2: Les facteurs influençant le processus d'adsorption

les facteurs influençant le processus d'adsorption		
Propriétés physicochimiques		
L'adsorbant	L'adsorbât	Milieu
1. La surface spécifique 2. La granulométrie 3. Les fonctions de surface 4. la porosité	1. la concentration dans la solution 2. La solubilité 3. Les fonctions chimiques présentes 4. La compétition entre les différentes molécules	1. Les forces ioniques 2. Le pH 3. La température 4. L'agitation 5. Les caractéristiques hydrodynamiques.

5. Cinétique d'adsorption-désorption :

Pour étudier la cinétique, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certains temps de contact adsorbant-adsorbât. La relation (1) représente a quantité (q_t) adsorbée à un temps (t).

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m_a \quad (III.1)$$

q_t : quantité adsorbée à un temps t (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

m_a : Masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

C_t : concentration de l'adsorbat à un temps t (mg/l).

6. Isothermes d'adsorption

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 (Hamouche, 2013). Il s'agit de relations non cinétique $q_a = f(C_e)$.

La concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) est donnée par l'équation suivante (Liu et al, 2013).

Soit :

$$q_a = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} * V \quad \text{(III.2)}$$

q_a : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

m_a : masse d'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

C_e : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

a. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation de la distribution ; l'adsorbat entre les phases solide et liquide, qui décrit la relation entre la quantité de soluté adsorbé et sa concentration en solution à l'équilibre, il existe quatre types de représentations graphiques (U. Des, S. et D. E. L., 2011) Types L, S, H et C.

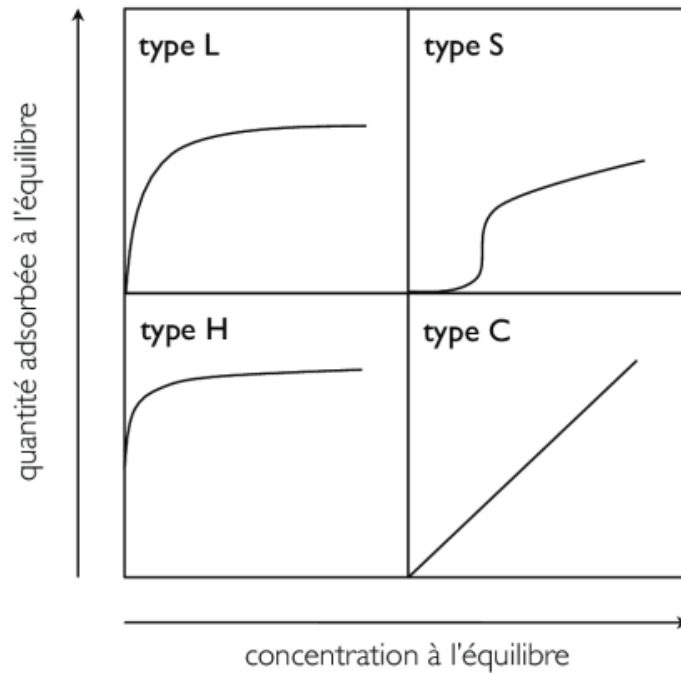


Figure III- 3: Différents types d'isothermes d'adsorption

- "**Langmuir**" de **type L** : observé lors de l'adsorption monocouche, ou lorsque le volume disponible est complètement rempli, correspondant au remplissage saturé des micropores, l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est supérieure à celle établie entre l'interaction des molécules d'adsorbat.
- **Type S** « **sigmoïdal** » : observé lorsqu'un grand nombre de couches se forment sur une petite surface, il y a un tas de molécules ou d'ions sur la surface déjà recouverte, l'interaction entre les particules est plus forte que leur interaction avec l'adsorbant.
- **Forme H** « **haute affinité** » : observée lorsque l'adsorbant/adsorbat a une forte affinité l'un pour l'autre et que le phénomène d'adsorption est transitoire.
- **Type C** « **Partage constant** » : Type linéaire, qui décrit l'accumulation de solutés par adsorption. Le processus d'adsorption est alors représenté par un modèle empirique à variables multiples, et plusieurs modèles développés à l'origine pour l'adsorption d'interface liquide-solide peuvent être étendus à l'échange liquide-solide, tels que les modèles de Langmuir et Freundlich.

Chapitre IV : Les métaux lourds

1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminés les eaux, figurent, les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds (Naseem et Tahir, 2001). Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés Organo-halogénés, présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable. En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulièrement importante sur l'environnement (Mimane et al, 2000).

2. Définition

De multiples définitions et cette fonction du contexte dans lequel on se situe ainsi que l'objectif de l'étude à réaliser.

Un métal est un élément, d'un aspect brillant, qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations (Casas, 2015).

Élément trace métallique :

Tout élément ayant une densité supérieure à 5g.cm^{-3}

Tout élément ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$), Tout élément pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

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

Figure IV- 1: Classification périodique des éléments (Fourest E, 1993).

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve :

Le vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Nickel, le Mercure, ...etc. le terme « Eléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides. Il y a certaines caractéristiques

communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants (non biodégradables au cours du temps, toxiques, et ont une tendance de s'accumuler dans les organismes ET à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (Dinetto, 1997).

3. Hydrolyse des métaux

En milieu aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il se trouve que l'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique : une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central, et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation.

4. Les normes en vigueur

Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels dans les pays développés et en voie de développement.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau IV- 1: Normes de rejet d'effluent en Algérie. (AROUA, 2012).

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(II)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

5. Type des métaux lourds

5.1. Les métaux lourds essentiels

Les métaux essentiels sont des oligo-éléments indispensables à de nombreux processus cellulaires et présents en très faible proportion dans les tissus biologiques (Loué, 1993). Certains deviennent toxiques lorsque les concentrations dépassent un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

5.2. Les métaux toxiques

Effets toxiques sur les organismes même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu sur les cellules. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) (Adriano, 1986, Fergusson, 1980).

6. Origines Naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont naturellement redistribués dans l'environnement par des processus géologiques et des cycles biologiques. Cependant, les activités industrielles et technologiques ont réduit le temps de séjour des métaux dans les roches et ils forment de nouveaux composés métalliques qui introduisent des métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossiles. Ils proviennent également de la pollution d'origine humaine (Académie des sciences, 1998).

7. Sources des métaux lourds

7.1. Les sources naturelles

Les ressources naturelles importantes comprennent l'activité volcanique, l'altération continentale et les incendies de forêt. Les contributions volcaniques peuvent être des émissions élevées dues à une activité explosive, ou des émissions constamment faibles, en particulier l'activité géothermique et le dégazage du magma (Darmendrail et al, 2000).

Tableau IV- 2: Source naturelle : Contenu des roches en éléments traces métalliques (ppm), (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Eléments	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basique	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches argileuses sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,02-0,9	0,22-0,3	0,05	0,035
Co	35-50	1,0-10	1-7	11-20	0,3-10	0,1-3,0
Cr	170-200	15-50	4-25	60-100	20-40	5-16
Cu	60-120	15-80	4-25	60-100	20-40	5-16
Hg	-	-	0,08	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
Mn	1200-200	500-1200	350-600	500-850	100-500	200-100
Mo	1,0-1,5	0,6-10	1-2	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
Ni	130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
V	200-250	30-100	40-90	100-130	10-60	10-45
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10-25

7.2. Les sources anthropiques

Les métaux anthropiques existent sous des formes chimiques assez réactives et comportent donc un risque plus élevé que les métaux naturels, qui sont généralement fixés sous des formes relativement inertes (Mckenzie, 1997).

Les sources anthropiques sont les suivants :

- Les activités pétrochimiques
- Utilisation des combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment ...) et le transport (véhicules et moteurs routiers, non routiers, et embarcations).
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles et l'industrie.

Tableau IV- 3: Principales utilisations des métaux lourd (Galvez-Cloutier et al, 2005).

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

8. Impact toxicologique des métaux lourds

8.1. Effets des métaux lourds sur les êtres humains

Les humains sont exposés en inhalant des polluants dans l'air, en buvant de l'eau contaminée et en entrant en contact avec des sols contaminés par des déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous forme inorganique ou organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme le Hg, le Sn et le Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métal qu'une personne absorbe affecte directement sa santé (**Ramade, 1979**).

8.2. La bioaccumulation des métaux lourds

La bioaccumulation est le processus par lequel un organisme absorbe des substances à un taux supérieur à celui des substances excrétées ou métabolisées. (**Casas, 2005; Bodin, 2005**). Dans tout processus physiologique d'échange avec le milieu environnant, des molécules exogènes pénètrent la barrière biologique entre le milieu interne de l'organisme et le milieu externe. Lors d'une pollution, ces barrières (barrières cutanées et respiratoires pour les pollutions directes, barrières intestinales pour les pollutions nutritionnelles) présentent des propriétés biologiques liées à leur structure et aux conditions physico-chimiques de leur environnement (température, pH, électrolytes, etc.). La membrane plasmique est la structure principale impliquée dans ces processus. Les organismes aquatiques absorbent les métaux traces par deux voies principales, l'eau (voie directe) et les aliments (voie nutritive).

8.3. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

À de faibles concentrations, de nombreux métaux lourds, dont l'Hg, le Cd, le Pb, l'As et le Cu, inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux de nutriments plus élevés se sont surtout manifestés par un retard du développement embryonnaire, des malformations et une mauvaise croissance des adultes chez les organismes marins, les mollusques et les crustacés. De plus, 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 crustacés. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité (**Tarras-Wahlberg et al, 2001**).

9. Les éléments étudiés

9.1. Le cadmium

Le C'est un métal blanc argenté aux propriétés physiques proches du zinc. Lorsque le cadmium bout, il libère des fumées jaunes toxiques. Il est ductile (résistance à l'étirement), ductile (résistance à l'aplatissement) et résistant à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement protecteur des métaux ferreux (Pichard et al, 2005).



Figure IV- 2: Le cadmium

Cadmium (physique-et-matiere.com)

9.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Tableau IV- 4: Les caractéristiques physico-chimiques de Cadmium

Caractéristiques physico-chimiques de Cadmium	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Cadmium, Cd, 48
Masse atomique	112, 411 ± 0, 008 u
Masse volumique	8, 69 g·cm ⁻³ (20 °C)
Température de Fusion	321, 07 °C
Température d'ébullition	767°C

9.1.2. Propriétés biologiques

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux et ne semble pas avoir de bénéfice biologique pour le métabolisme cellulaire (Chiffolleau et al, 1999). En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de franchir les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

9.1.3. Sources d'exposition

Le cadmium semble être principalement absorbé quantitativement par inhalation et, dans une moindre mesure, par le tractus gastro-intestinal. Il n'est pas absorbé par la peau. En plus de l'exposition professionnelle, vous pouvez également vous y exposer en :

Fumée et poussière perdues dans certaines industries (métallurgie, recyclage des piles au cadmium, engrais phosphatés et fumée de cigarette).

Certains aliments (ex : champignons ou organes comme le foie et les reins) sont souvent en excès car ces organes sont conçus pour capter et réduire la concentration de cadmium circulant dans les équipements.

9.2. Le nickel

Le nickel est un métal blanc argenté avec un éclat poli. Il est membre du Groupe Acier. C'est un métal ductile (ductile) qui résiste à l'oxydation et à la corrosion. Il existe en combinaison avec le soufre dans les pérovskites et l'arsenic dans les minerais de nickel.

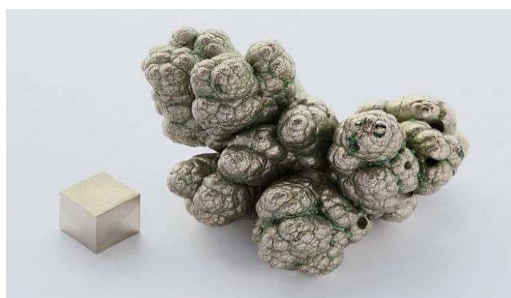


Figure IV- 3: Le nickel

[Définition | Nickel | Futura Sciences \(futura-sciences.com\)](#)

Il possède 5 isotopes stables, dont ^{58}Ni (67,76 p. 100), et 7 isotopes radioactifs identifiés, dont le nickel 78.

9.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Tableau IV- 5 : Les caractéristiques physico-chimiques de Nickel

Caractéristiques physico-chimiques de Nickel	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Nickel, Ni, 28
Masse atomique	58, 6934 ± 0, 0002 u
Masse volumique	8, 902 g·cm ⁻³ (25 °C)

Température de Fusion	1 455 °C
Température d'ébullition	2913°C

9.2.2. Sources d'exposition

Le contact avec le nickel par contact cutané avec des objets métalliques tels que des ustensiles de cuisine, des robinets, des boîtes de conserve, des pièces de monnaie, etc. est une cause de dermatite de contact allergique. 10 à 20 % de la population générale ont des réactions allergiques.

L'exposition au nickel augmente lors de la consommation de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés au nickel. La digestion et l'absorption des dérivés du nickel restent faibles

Le tabac contient également des concentrations assez élevées de nickel (2-5 mg/kg), mais la majeure partie se trouve dans les cendres et la fumée (moins de 0,5 microgrammes par cigarette). On retrouve également du nickel dans divers implants métalliques, prothèses ou appareils d'orthodontie (INVS, 2011).

Le contact avec des outils et machines métalliques rejetant du nickel et des huiles contaminées par des particules métalliques peuvent être la cause de dermatites de contact.

9.3. Le plomb

Est un métal gris bleuâtre qui devient lentement blanc lorsqu'il est oxydé et qui est malléable. C'est un élément toxique, mutagène et toxique pour la reproduction, certainement en raison de sa facilité d'extraction, de sa bonne malléabilité et de son point de fusion bas.

Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb).



Figure IV- 4: Le plomb

[Palladium \(physique-et-matiere.com\)](http://physique-et-matiere.com)

Les maladies qu'il provoque chez l'homme ou l'animal sont regroupées sous le nom de saturnisme.

9.3.1. Caractéristiques physico-chimiques

Tableau IV- 6: Les caractéristiques physico-chimiques de plomb

Caractéristiques physico-chimiques de Plomb	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Plomb, Pb, 82
Masse atomique	207, 2 ± 0, 1 u
Masse volumique	11, 35 g·cm ⁻³ (20 °C)
Température de Fusion	327, 46 °C
Température d'ébullition	1749°C

9.3.2. Sources d'exposition

Un risque existe tant que le plomb ou certains de ses composés peuvent être inhalés (sous forme de vapeur ou de poussière) ou ingérés, et assimilés par l'organisme, on le trouve dans :

- Conduites d'eau potable
- Le maquillage
- Les accumulateurs électriques (batteries)
- La fabrication des caractères d'imprimerie, on l'appelle alors plomb typographique.
- La composition de certains additifs (antidétonants) pour les carburants automobiles.

9.4. Le zinc

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène



Figure IV- 5: Le Zinc

[Zinc \(physique-et-matiere.com\)](http://physique-et-matiere.com)

L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +II (appelé ion zincique).

9.4.1. Caractéristiques physico-chimiques

Tableau IV- 7: Caractéristiques physico-chimiques de Zinc

Caractéristiques physico-chimiques de Zinc	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Zinc, Zn, 30
Masse atomique	65, 409 ± 0, 004 u
Masse volumique	7, 134 g·cm ⁻³ (25 °C)
Température de Fusion	419, 527 °C
Température d'ébullition	907 °C

9.4.2. Propriétés biologiques

Le zinc est un élément essentiel au bon fonctionnement de tout organisme vivant. Il intervient dans l'activité de nombreuses enzymes, il est indispensable à un grand nombre de fonctions ou de situation physiologiques, aussi diverses que la croissance et la multiplication cellulaire, le métabolisme osseux, la cicatrisation des blessures, la reproduction et la fertilité, l'immunité et l'inflammation, la gustation et la vision, le fonctionnement cérébral, la protection contre les radicaux libres

9.4.3. Sources d'exposition

Résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigment matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles et des activités.

Partie expérimentale

Chapitre I: Matériels et méthodes

1. Vieillissement artificiel du PVC au laboratoire

Dans cette étude, nous avons utilisé du polychlorure de vinyle (PVC) primaire ; utilisé comme matière première dans la fabrication des tuyaux de canalisation.

Le PVC utilisé est sous sa forme primaire, blanc de dimension 100µm en moyenne ; indiqué sur les photos MEB (microscope électronique à balayage). voir Annexe(A).

Pour étudier, l'effet de l'action de la mer sur le vieillissement, nous avons repris les travaux et les échantillons de thèse de Serrai Imane qui a réalisé un montage de simulation de vieillissement.

Les microplastiques vierges en PVC ont été artificiellement irradiés dans une chambre de vieillissement auto-conçue équipée de lampes UV (UVC, 254 nm, 220 W, 70 lw/cm2) pendant 6 mois (septembre 2018 à février 2019).

Les microplastiques vierges étaient immergés dans un grand béccher de 1 litre remplie d'eau de mer. Cette eau a été échantillonnée à 2 km du rivage à 50 mètre de profondeur dans la baie de Bousmail. Les échantillons ont été agités à l'aide d'un agitateur mécanique en continu à raison de 3000 tours par minutes pendant 06 mois 24h sur 24 pour assurer une exposition uniforme.

Chaque mois, une quantité de PVC et une quantité d'eau ont été prélevée par une spatule et une seringue pour les analyses de la matrice PVC et l'eau.

A chaque prélèvement, les échantillons ont été lavés à l'eau ultra-pure et séchés à 40 °C et stockés dans des récipients en verre pour une analyse plus approfondie.

Les 07 échantillons qui ont été stockés pour les analyses et les tests d'adsorption ont les références suivantes (tableau I-1) :

Tableau I- 1: les références des échantillons de PVC

Durée de vieillissement	Vierge	1 mois	02 mois	03 mois	04 mois	05 mois	06 mois
Références	PVC ₀	PVC ₁	PVC ₂	PVC ₃	PVC ₄	PVC ₅	PVC ₆



Figure I- 1 : Vieillissement du PVC sous l'effet de l'action de la mer, de l'agitation et d'irradiation lumineuse (I. Serrai & B. Hamdi).

Une fois récupérés, les échantillons de PVC vieilli ont été caractérisés par plusieurs techniques

- **Granulométrie Laser (Appareil de type Microtrac-USTHB) :**

Principe-appareillage :

C'est une technique de choix pour mesurer des objets dont la taille est comprise approximativement entre 100 nm et 1000 μm . La granulométrie laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'objets dispersés au sens large (dispersion solide / air, solide / liquide ou liquide / liquide). En pratique elle permet de mesurer le diamètre en volume (D_v) de particules solides ou éventuellement de gouttelettes émulsionnées. La dispersion des échantillons est assurée par l'un des modules associés au banc laser, à savoir soit un module pour voie liquide qui assure en continu l'agitation de l'émulsion ou de la suspension, soit le module pour voie sèche qui permet la dispersion dans l'air de poudre sèche. Le mode de dispersion doit être adapté à la poudre à analyser afin de ne pas modifier la répartition granulométrique (en cassant les particules ou en provoquant leur agglomération). La mesure de si petits objets est rendu possible par leur propriété particulière à dévier un faisceau lumineux de type laser (phénomènes de diffraction, diffusion et réflexion). L'appareil applique ensuite un modèle mathématique afin de rendre des résultats corrects, il convient de choisir convenablement le modèle mathématique appliqué qui se base sur deux théories principales :

La théorie de Fraunhofer : qui doit être utilisée si les particules sont de taille élevée par rapport à la longueur d'onde. L'absorption et la diffusion ne sont pas considérées devant le phénomène de diffraction largement prédominante. Dans cette théorie, les particules sont

donc considérées comme étant des particules sphériques, opaques et non poreuses. Cette théorie appliquée à de très fines particules peut engendrer des erreurs sur la mesure de la taille. Ainsi la présence de populations réellement absentes ou un décalage de la distribution granulométrique vers les grosses particules sont les principales conséquences d'utilisation de ce modèle et définissent ses limites d'utilisation.

La théorie de Mie : utilisée si les particules sont transparentes, le plus souvent leur taille est plus petites que la longueur d'onde utilisée .Cependant cette théorie s'applique aussi dans le cas de grosses particules lorsque celles-ci sont transparentes. Cette théorie tient compte tant de la diffraction que de la diffusion de la lumière autour de la particule dans son milieu. Il est alors possible de corréler la taille des particules à la façon dont elles dévient la lumière, en considérant ces particules comme sphériques et en connaissant leurs propriétés optiques (indice de réfraction et d'absorption). Cette théorie est plus complexe et ne saurait s'appliquer à une poudre composée de plusieurs phases ou si l'indice de réfraction est inconnu.

Ainsi l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille des particules et la quantité de lumière déviée est proportionnelle à la taille :

- Les grosses particules diffractent de fortes quantités de lumière sur des petits angles.
- Les petites particules diffractent de très faibles quantités de lumière qui s'étalent de façon décroissante de 0° à des angles plus larges. L'intensité de la lumière absorbée par l'échantillon est fonction de sa concentration, elle est définie par l'obscuration. Elle ne doit pas être trop faible sinon les résultats risquent de ne pas être représentatifs ni trop élevée (souvent $< 35\%$). L'intensité de la lumière déviée enregistrée par chacun des détecteurs permet de constituer une image de diffraction en 2 dimensions qui est ensuite analysée à l'aide de modèle(s) mathématique(s) implantés dans le logiciel de la granulométrie utilisée. De cette analyse ressort la distribution granulométrique en volume de l'échantillon.

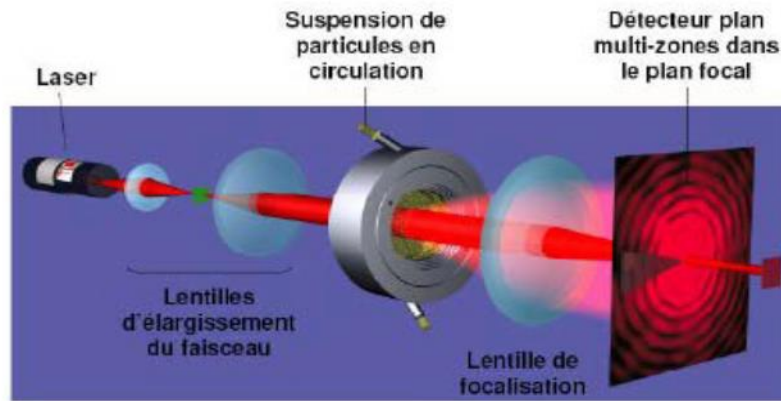


Figure I- 2: Schéma d'une granulométrie laser

- Microscopie électronique à Balayage (Philips- CRAPC)

Utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux.

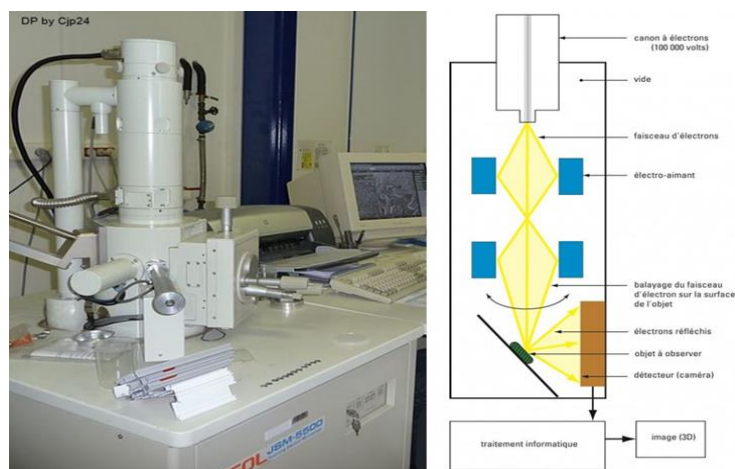


Figure I- 3: Microscopie électronique à Balayage

- Spectroscopie IR (Perkin Elmer CRAPC) :

Principe de la spectroscopie infrarouge :

Une liaison chimique entre deux atomes peut être vue comme un ressort, où les atomes sont assimilés à des masses accrochées à ses extrémités. Ce système présente une fréquence d'oscillation qui lui est propre. Elle peut ainsi vibrer lorsqu'elle est frappée par une radiation électromagnétique dont la fréquence correspond à sa fréquence propre. Ce faisant, elle absorbe la radiation. Chaque type de liaison (C-C, C-H, C-O, ...) possède une fréquence de résonance qui lui est spécifique.

Pour les liaisons chimiques, ces fréquences se situent dans l'infrarouge. Spectre IR, qui permet de déterminer ces liaisons chimiques.

Une spectroscopie infrarouge peut ainsi avoir différentes finalités:

- Identifier et caractériser une molécule inconnue, en référençant ses liaisons.
- Tester la présence ou l'absence d'une molécule dans un échantillon.
- Dans certains cas, procéder à un dosage d'une espèce chimique

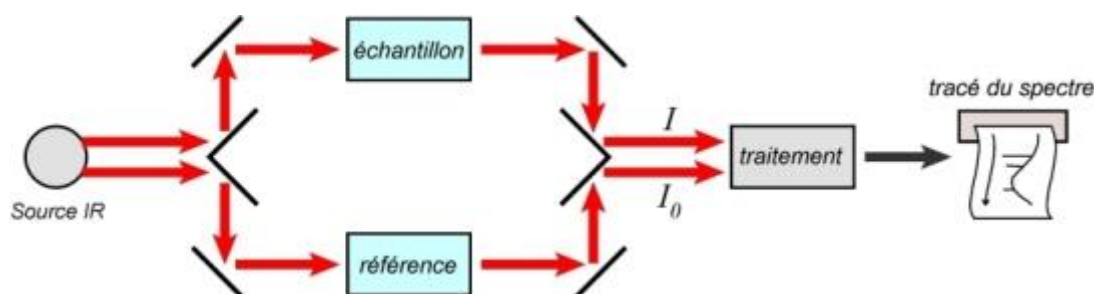


Figure I- 4: Schéma de spectroscopie infrarouge

- Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromertics ASP 20-USTHB) :

La surface spécifique des matériaux est mesurée par adsorption d'un gaz (azote) avec la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Ces techniques sont notamment appliquées dans les domaines de recherche des nanomatériaux et des matériaux poreux.

Cette technique permet la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessibles aux molécules de gaz extérieures

Elle permet une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon.

Ces données permettent d'évaluer l'état de surface d'une poudre et d'appréhender son comportement. Les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, l'adsorption, la réactivité

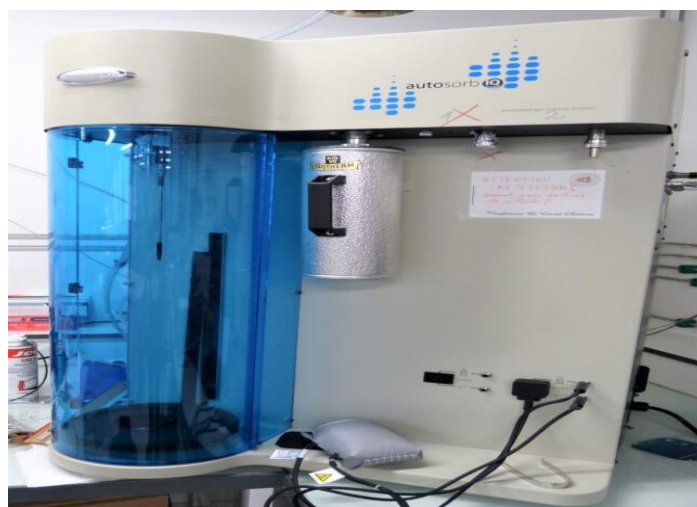


Figure I- 5: Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromeritics ASP 20)
20Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromeritics ASP 20)
20Analyse de la porosité et De la surface spécifique (BET) (Micromeritics ASP 20)

1.1. Protocole d'adsorption en régime statique des métaux lourds sur les échantillons de PVC :

L'étude de l'adsorption des métaux lourds à savoir : Cd^{2+} et le Ni^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} sur les échantillons de PVC ayant subi un vieillissement a été réalisé séparément et exploitée en deux parties :

- Détermination des conditions optimales de rétention des métaux lourds sur les échantillons de PVC.
- Etude du mécanisme d'adsorption par la modélisation des résultats de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption des métaux lourds sur les microplastiques en PVC.

A cet effet, nous avons utilisé le matériel et les méthodes suivants :

1.2. Matériels et méthode utilisés

1.2.1. Appareillage

Lors de nos manipulations, nous avons utilisé les appareils suivants :

- ✚ Une étuve de marque MEMMERT (modèle 600) pour le séchage de la biomasse.
- ✚ pH mètre de type Hanna.
- ✚ Un bain thermo staté doté de 16 compartiments pour agitation de marque Memmert
- ✚ Une balance analytique de précision de 10⁻⁴g.
- ✚ Centrifugeuse NF 200

Les concentrations des métaux à l'équilibre ont été déterminées par spectrométrie de masse par plasma a couplage inductif "ICPMS" de type Thermo Fischer iCAP RQ Logiciel d'exploitation Qtegra version 2.10.33.24.83 Passeur d'échantillons eQuant.

1.2.2. Petit matériel :

Verrerie de laboratoire :

Le conditionnement de toute la verrerie est réalisé avant et après les manipulations, en commençant par un lavage aux détergents puis à l'eau de robinet puis à l'eau distillée et enfin un séchage à au moins 60°C.

- ✚ Eprouvette (50 ml ; 100ml) ;
- ✚ Des erlenmeyers de (100ml) ;
- ✚ Des fioles de 1L ; 500ml ; 100 ml ; 25 ml et 10ml ;
- ✚ Des pipettes graduées (1ml ; 2ml ; 5ml ; 10ml ; 20ml et 25ml) ;
- ✚ Des béchers (80, 100, 250, 500ml.)
- ✚ Des entonnoirs.
- ✚ Parafilm (Bemis), NEENAH, WI 54956.16.

1.2.3. Solution chimique :

Les produits utilisés, pour nos différentes manipulations, présentent les caractéristiques suivantes: HCl 37 % ; NaOH 99 % ; HNO₃ 99%.



Figure I- 9: Thermo Fischer iCAP



Figure I- 8: Centrifugeuse(NV200)



Figure I- 6: Balance de précision



Figure I- 7: Agitateur et bain marie

2. Méthodes :

2.1. Protocole de réalisation de expériences d'adsorption

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparée, et ce en diluant une masse adéquate (dissolution), de Nitrate de Cadmium, Nitrate de Zinc, dans un volume d'eau Bi-distillée. Une solution mère de 100 mg/l est préparée.

Le plomb et le Nickel sont ramenés sous forme de soluté avec une concentration de 1 g/l.

Nous avons préparés ensuite des solutions filles à des concentrations de **1 mg/l** de chaque métal à partir de la solution mère.

2.1.1. Les essais en batch

Le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de contact) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer : essai simple, facilité de mise en œuvre, mode opératoire rapide et coût relativement faible. Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site (**Hlavackova, 2005**).

Dans notre expérience d'adsorption en mode batch, et afin d'étudier la sélectivité des métaux, une quantité déterminée d'adsorbant (PVC) de 0,1g est mise en contact dans un erlenmeyer de 50 ml, sous agitation.

Afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, les erlenmeyers ont été fermés avec du parafilm transparent.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, la suspension est ensuite centrifugée à 3000 rpm pendant 30min, le surnageant prélevé avec des seringues jetables puis y rajouter 3 à 4 gouttes d'acide nitrique. Ensuite analysé par spectrométrie **de masse par**

plasma a couplage inductif "ICPMS" (voir Annexe B).pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

2.2. Suivi de la cinétique d'adsorption

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant notée Q_e est exprimée en mg de métal/g d'adsorbant; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E est exprimé en pourcentage.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption de quatre métaux en systèmes simple sur un PVC vieilli au laboratoire, un volume de 50ml de solution métallique à la concentration de 1mg/l de chaque ion est mis en contact avec une quantité précise PVC (brute, 1, 2, 3, 4, 5, 6) à raison de 0,1g. Et ce à différents temps d'essais (2,4, 6, 8, 10, 16, 24, ,48 h) à température 20° ; et au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question est mesurée afin d'en suivre l'évolution dans le temps.

La quantité d'adsorption à l'équilibre est calculée par la formule suivante:

$$q_t = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (I.1)$$



Figure I- 10: Préparation des échantillons

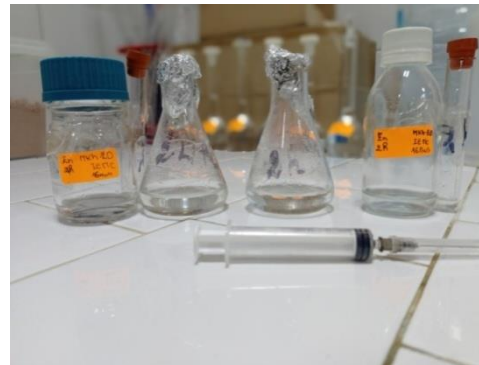


Figure I- 11: Les échantillons après récupération

2.2.1. Modélisation de la cinétique d’adsorption

Parmi les modèles de la cinétique d’adsorption, il y’a des modèles basés sur (Gherbi, 2008) :

- ✚ L’énergie des liaisons : la vitesse d’adsorption est déterminée par les interactions Entre les molécules de solutés et les surfaces, la diffusion moléculaire n’intervient Pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbants non poreuse ;
- ✚ La composition des milieux : la vitesse d’adsorption à un instant t est déterminée par L’écart entre l’état du système à cet instant et son état à l’équilibre ;
- ✚ La diffusion : la vitesse d’adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire. Les Formules et les modèles utilisés dans ce travail :

- **Le taux d’adsorption ou le taux d’élimination (E) :**

$$E(\%) = ((C_0 - C_t)/C_e) * 100 \tag{I.2}$$

Où :

C₀ : concentration initiale de l’adsorbat (mg/l) ;

C_t : concentration de l’adsorbat à un temps t (mg/l).

- **Modèle pseudo- 1^{ère} ordre**
- **Selon Lagergren, 1898 et Ho, 2004 :**

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - \left(\frac{K_{1p}}{2.303} \right) t \tag{I.3}$$

- **Modèle de pseudo 2eme ordre**

A partir de l’équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_{2P} est calculée graphiquement en traçant t/qt en fonction de t (Ho et Mckay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_{2p} q_e^2} \tag{I.4}$$

On obtient une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ qui donne q_e

qui va être comparé avec une q_e théorique qu’est la quantité adsorbée a l’équilibre, et d’ordonnée à l’origine

$$\frac{1}{k_{2p} q_e^2}$$

q_e **Calculé**: Quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle mg/g

q_e **Expérimentale** : Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue de l'expérience mg/g

Il a été possible aussi d'estimer la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg/g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) par la formule

$$h_{2p} = k_{2p} q_e \quad (1.5)$$

▪ La diffusion :

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire (**Weber et Morris, 1963**).

$$q = k_{int} t^{1/2} + x_i \quad (1.6)$$

K_{int} : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{h}^{1/2}$).

x_i : constante

2.3. Etude des isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption de quatre métaux en systèmes simple, sur un PVC vieilli au laboratoire, on prépare une série de solutions filles pour chaque métal (Zn, Cd, Ni, Pb) avec différentes concentrations (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3, 4, et 5mg/l) à partir de chaque solution mère 1g /l.

Avec une quantité de 0,1g de PVC (brute, 1, 2, 3, 4, 5,6).à temps d'essais de 48h et a température de 20°.

$$q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (1.7)$$

2.3.1. La modélisation des isothermes

Modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de **Langmuir, 1916 ; Langmuir, 1917 ; Langmuir, 1918**).

(Forme II) comme suit :

$$\frac{C_0}{q_m} = \frac{1}{q_m} C_0 + \frac{1}{1+k_l q_m} \quad (1.8)$$

En traçant $\frac{C_0}{q_m}$ en fonction de C_0 , on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_l q_m}$.

Où :

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir sont données par le nombre adimensionnel de Hall (R_L) (**Hall K.R.; Eagleton L.C.; Acrivos A.; Vermeulen T, 1966**), appelé aussi facteur de séparation ou facteur d'équilibre

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 k_l} \quad (1.9)$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L),

k_l : Constante de l'équilibre de sorption de Langmuir (L/mg).

Si :

- $R_L = 0$, l'isotherme est irréversible.
- R_L compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable.
- $R_L = 1$, l'isotherme est linéaire.
- $R_L > 1$, l'isotherme est défavorable.

Chapitre II: Résultats et discussions

1. Les Résultats

1.1. La morphologie du PVC :

Les données obtenues sur la morphologie de PVC après 6 mois de vieillissement au laboratoire.

Le Microscopie électronique à Balayage indique un véritable changement dans la structure externe de PVC ; voir la figure II-1.

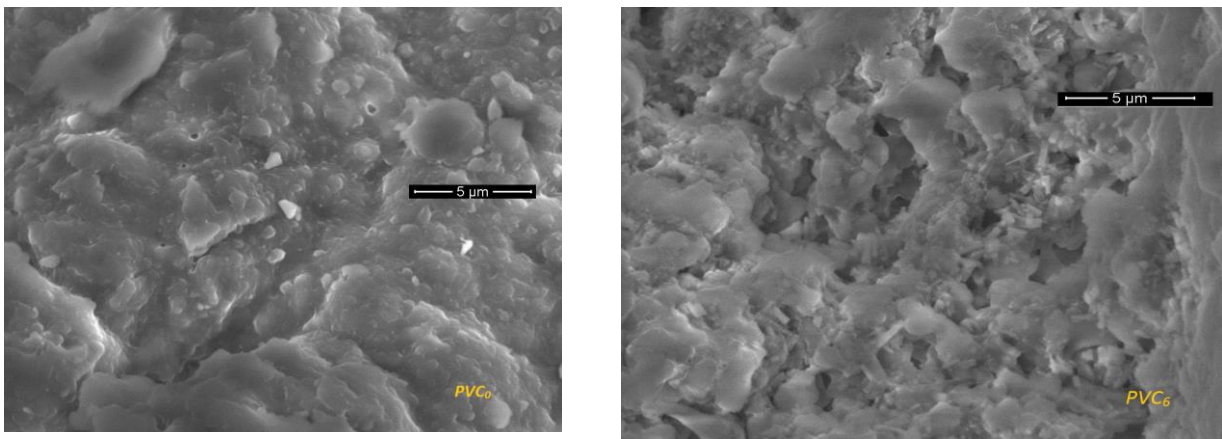


Fig II- 1: MEB du PVC0 et MEB de PVC vieilli 6 mois

2.1. Surface spécifique

Il est important de remarquer que l'action de l'eau de mer sous l'effet de l'agitation et des irradiations lumineuses fait augmenter considérablement la surface spécifique et par voie de conséquences le volume des pores ; voir les figures II-2 et II-3.

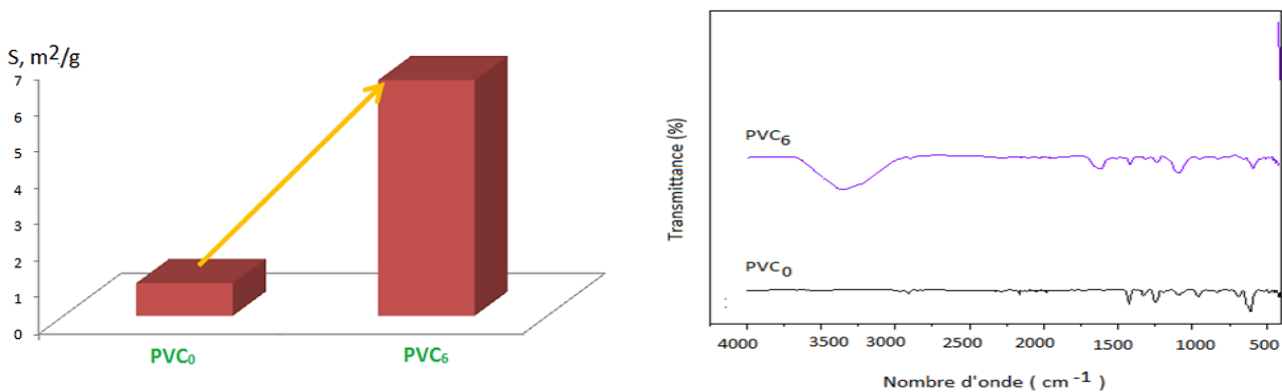


Fig II- 2: Comparaison entre la surface spécifique de PVC0 et PVC6

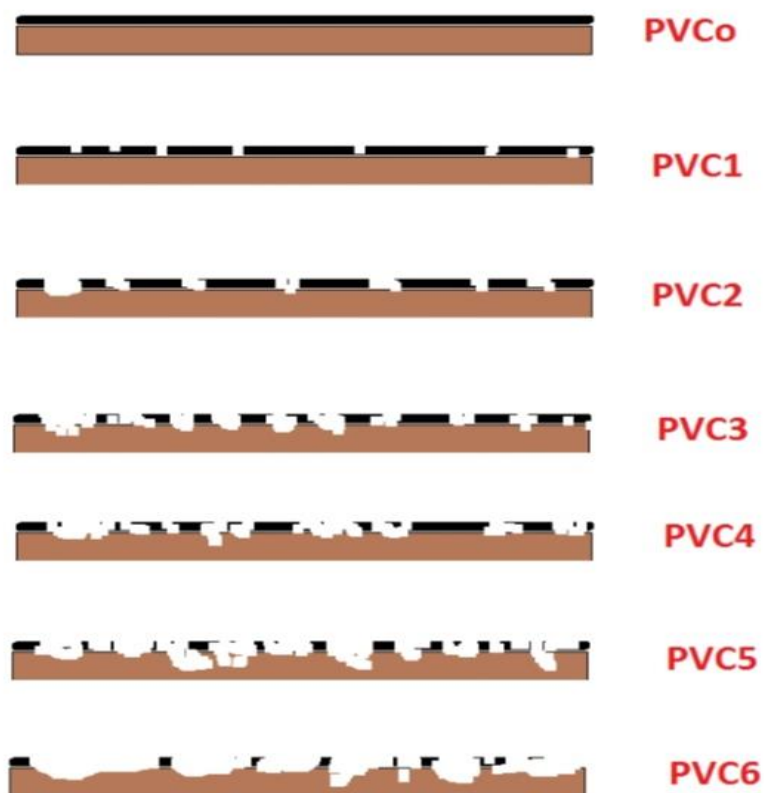


Fig II- 3 : Représentation schématique du vieillissement accéléré au laboratoire

2. Adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC

2.1. Résultats de la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC

2.1.1. La quantité adsorbée pour chaque métal en fonction du temps pour tous les périodes de vieillissement

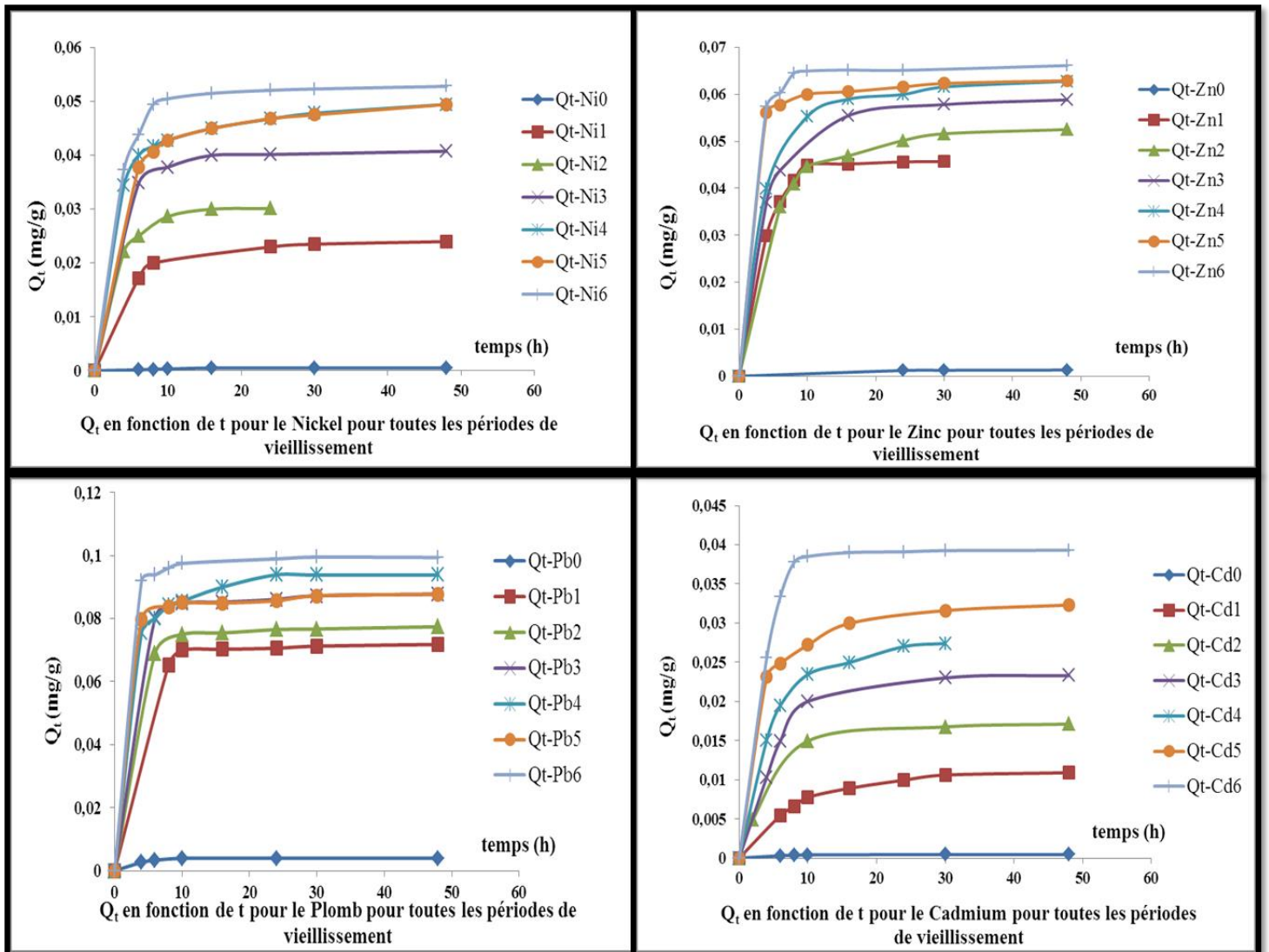


Fig II- 4: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; $\text{PVC}(0,1,2,3,4,5,6)$

2.1.2. La quantité adsorbée pour les 4 métaux en fonction du temps pour chaque période de vieillissement

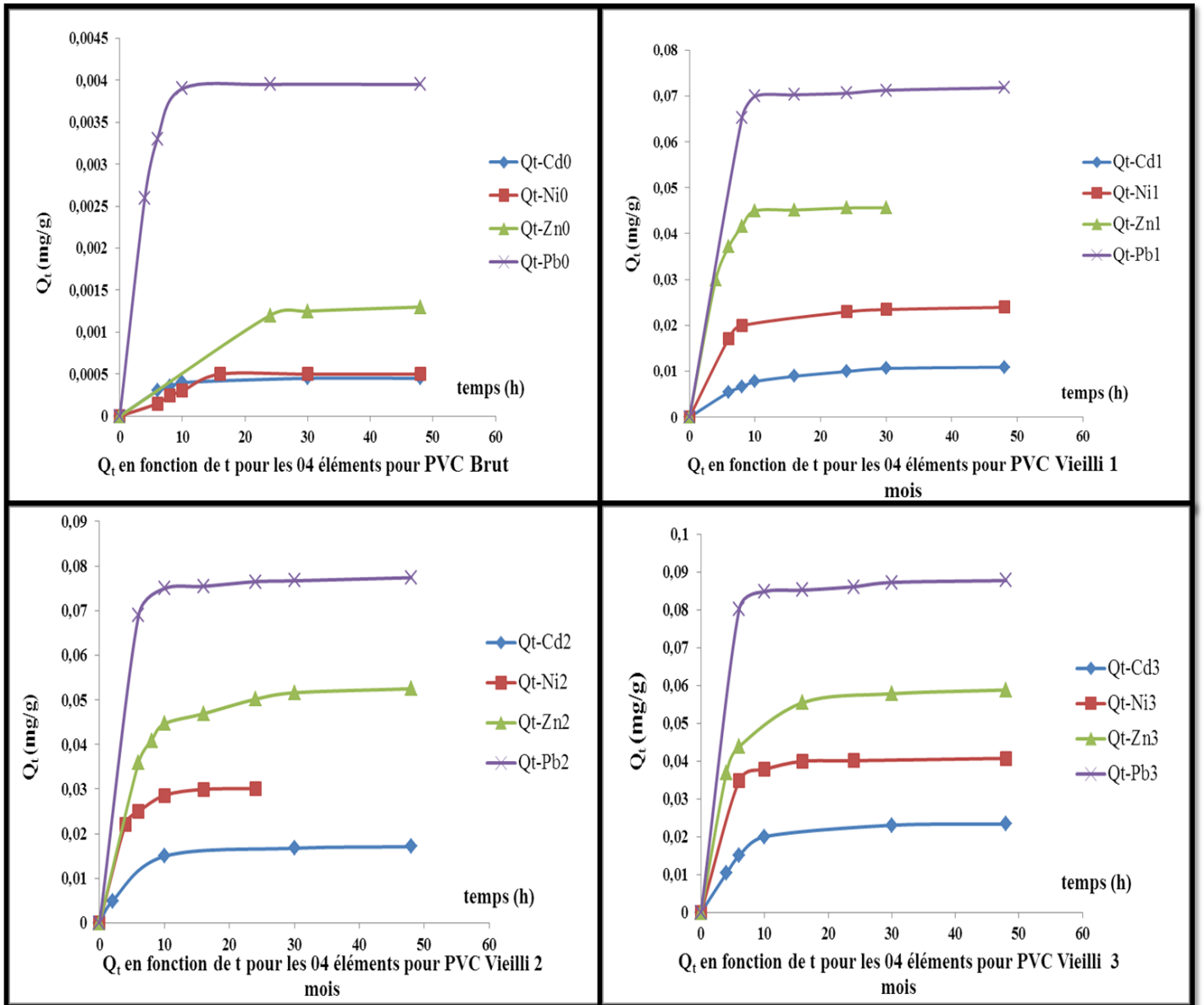


Fig II- 5: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3)

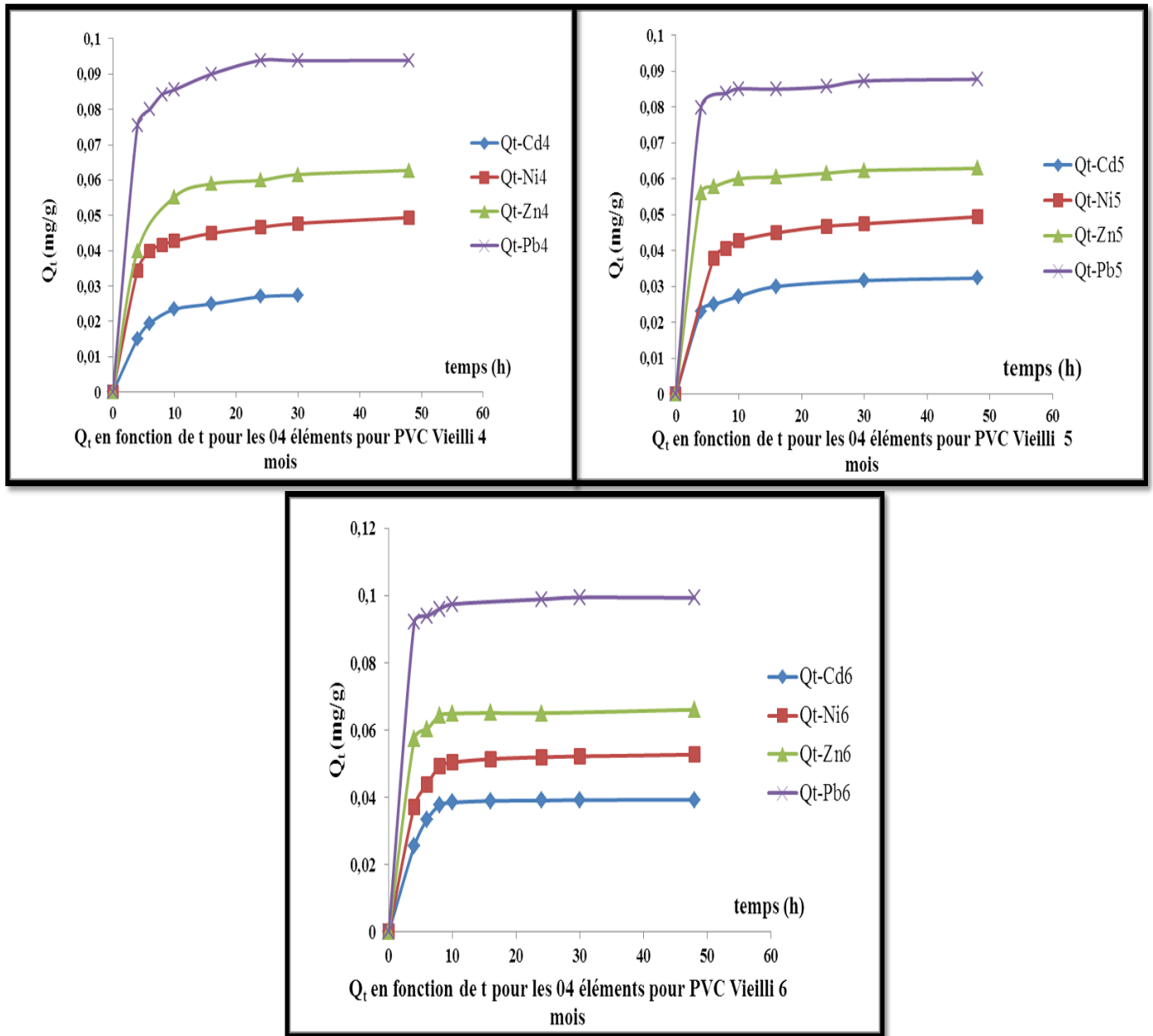


Fig II- 6: Cinétique d'adsorption $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc}=0.1\text{g}$; PVC(4,5,6)

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, présentés dans les figures II (4, 5, 6) montrent que l'on peut distinguer deux phases dans le processus de l'adsorption.

La capacité d'adsorption des ions métalliques augmente en effet rapidement durant les premières heures (de 0 à 10h), puis atteint un palier pratiquement horizontal. Cette observation reflète l'existence d'une première phase rapide d'adsorption des cations métalliques à la surface, suivie d'une deuxième phase plus lente.

Notons que le temps de contact des expériences qui vont suivre a été fixé à 48h. Ce choix repose entre autres, sur les données de la littérature se rapportant aux études d'adsorption sur les microplastiques

Nous avons remarqué que pour l'ensemble des métaux lourds adsorbés sur les échantillons en PVC, l'adsorption évolue avec le temps et atteint l'équilibre d'adsorption au bout de 10 heures et garde un pseudo équilibre.

D'autres parts, la cinétique d'adsorption permet de comparer la capacité à retenir les métaux lourds par les échantillons de PVC. En effet, pour tous les éléments métalliques testés, l'adsorption augmente avec le vieillissement du PVC tout au long de la durée d'adsorption.

$$Q_t(\text{PVC}_6) > Q_t(\text{PVC}_5) > Q_t(\text{PVC}_4) > Q_t(\text{PVC}_3) > Q_t(\text{PVC}_2) > Q_t(\text{PVC}_1) > Q_t(\text{PVC}_0)$$

2.1.3. Taux d'adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC

2.1.3.1. Taux d'adsorption de chaque métal en fonction de temps pour tous les périodes de vieillissement

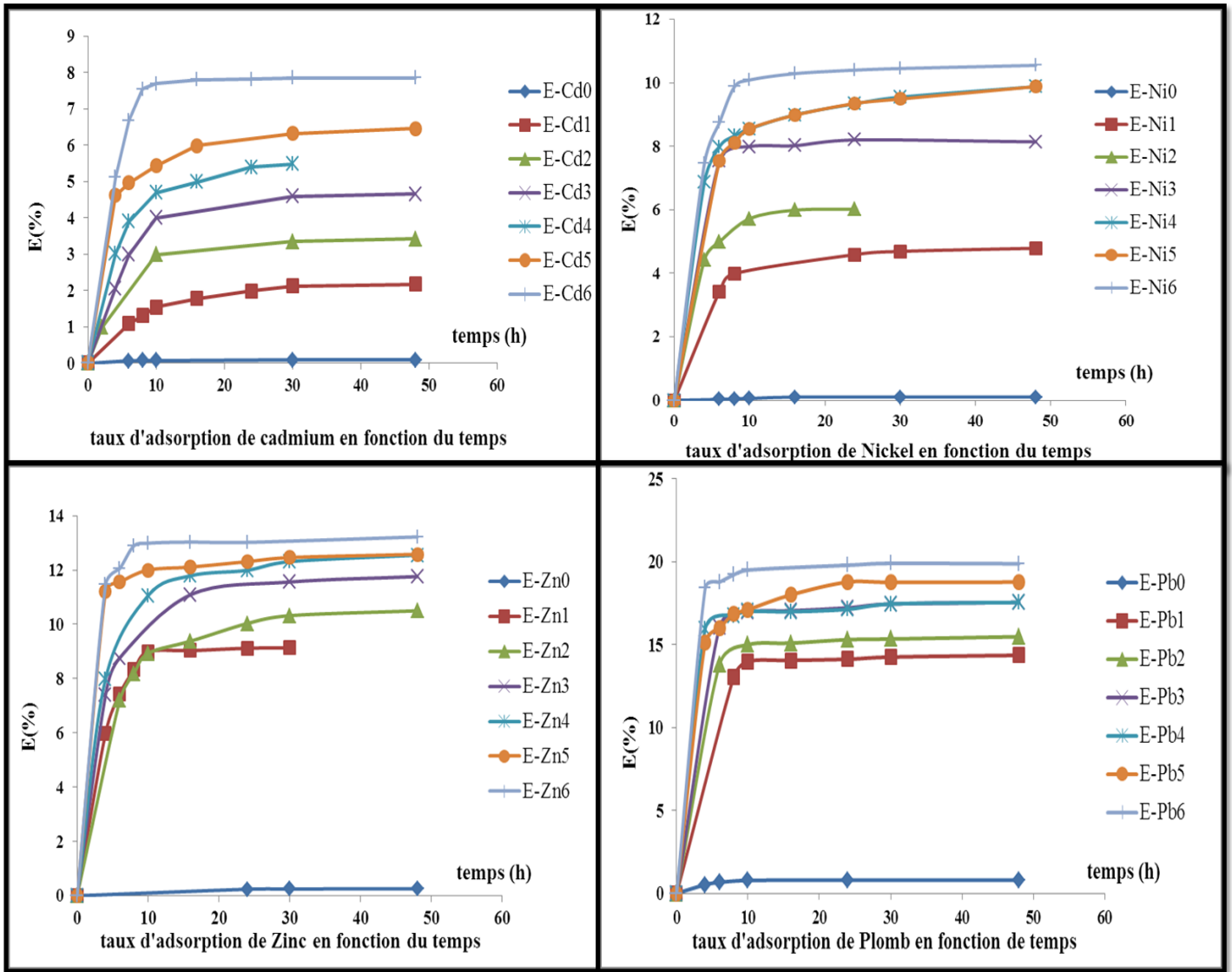


Fig II- 7: Taux d'adsorption (%) $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{\text{pvc}}=0.1\text{g}$; PVC(0,1,2,3,4,5,6)

2.1.3.2. Taux d'adsorption des 4 métaux lourds en fonction de temps pour chaque période de vieillissement

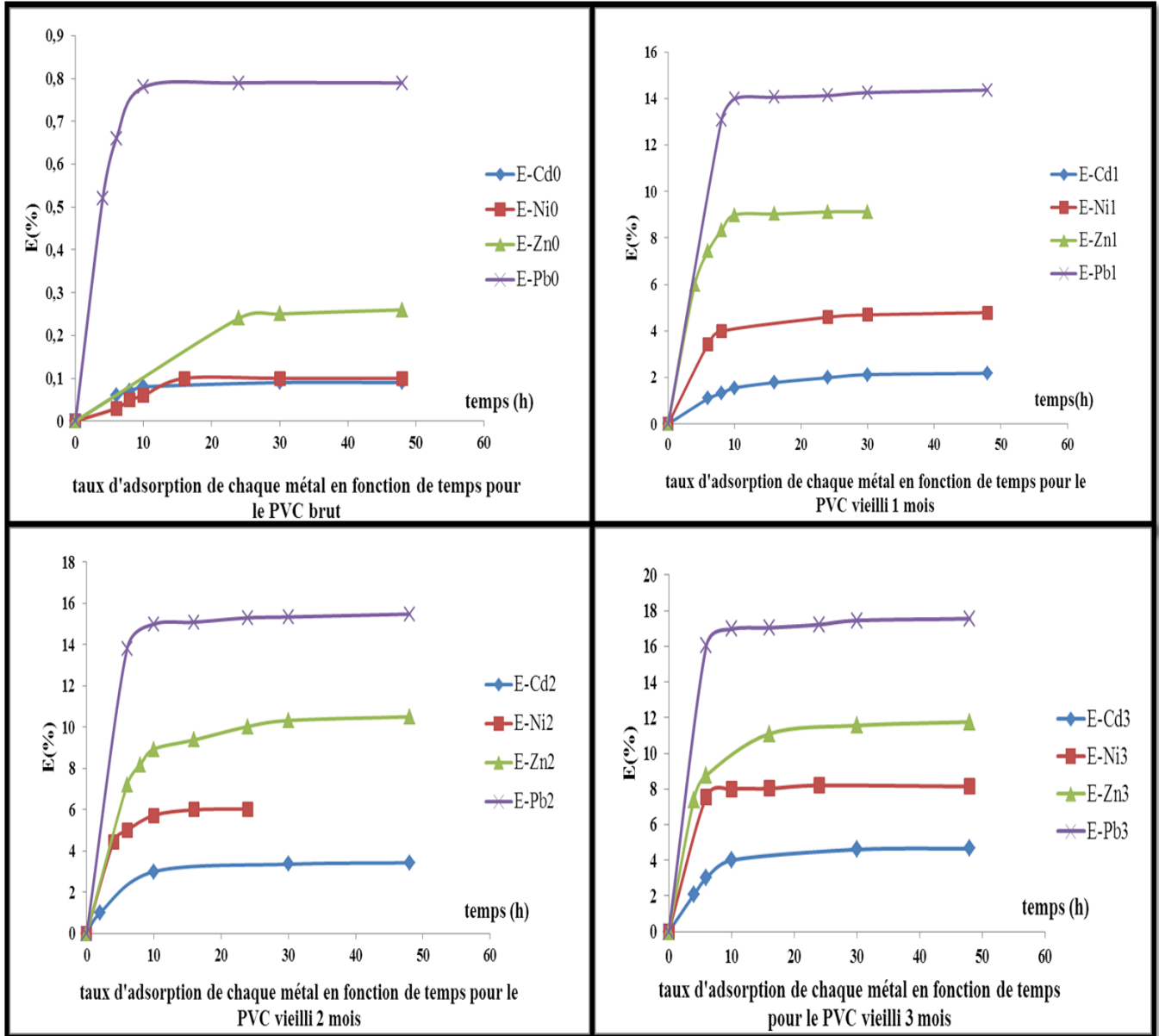


Fig II-8 : Taux d'adsorption (%) $C_0 = 1 \text{ mg.l}^{-1}$; $t = (2, 4, 6, 8, 10, 16, 24, 30, 48 \text{ h})$; $m_{\text{pvc}} = 0.1 \text{ g}$; PVC(0,1,2,3)

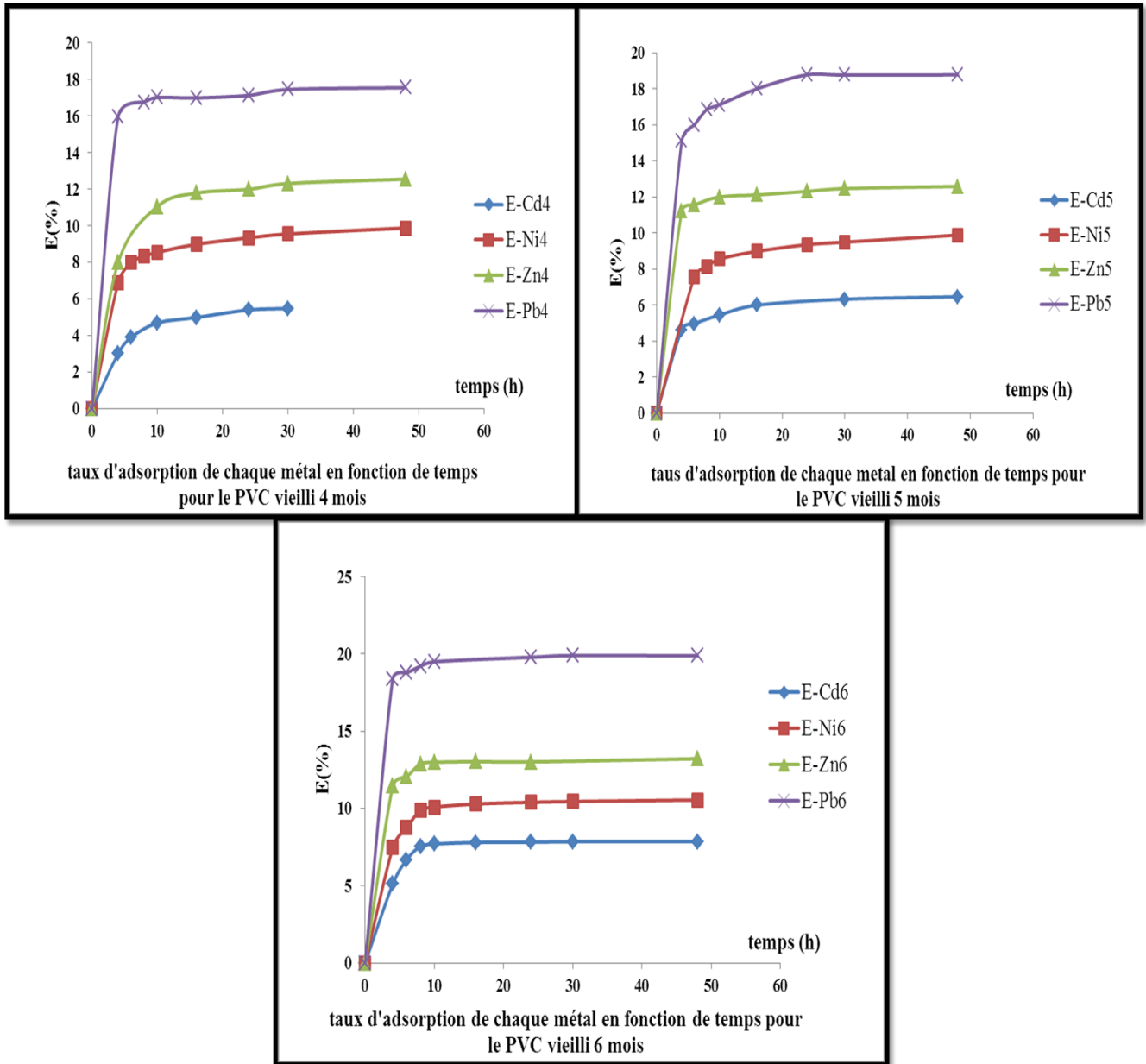


Fig II- 9: Taux d'adsorption (%) $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{\text{pvc}}=0.1\text{g}$; PVC(4,5,6)

A partir des figures II (7, 8, 9) qui représente le taux d'adsorption on peut déduire que :

L'adsorption du plomb se distingue par une grande quantité suivi du zinc, puis du Nickel et enfin le cadmium

Comparativement, la quantité du plomb adsorbée (20%) est supérieure à celle du zinc (12%) qui est elle-même supérieure à celle du Nickel (10%), le cadmium semble être le métal le moins adsorbé des quatre avec 8% de taux d'adsorption. Ces résultats montrent donc une sélectivité préférentielle du PVC utilisé vis-à-vis des métaux, cette sélectivité suit l'ordre suivant :

$$Q_t (\text{Pb}^{2+}) > Q_t (\text{Zn}^{2+}) > Q_t (\text{Ni}^{2+}) > Q_t (\text{Cd}^{2+})$$

2.2. Modélisation des résultats de la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur les échantillons de PVC :

Pour la modélisation de cette étude cinétique, deux modèles ont été testés afin de décrire les phénomènes d'adsorption de ces métaux sur le PVC : celui du pseudo-premier ordre (**LAGERGRÉN, 1898**) et le modèle du pseudo-second ordre (**Ho et McKay, 2000**), initialement développé pour décrire la cinétique d'adsorption des ions métalliques divalents.

2.2.1. Le modèle pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre n'a pas donné une satisfaction en raison de l'obtention des valeurs de constantes d'équilibres non significatives.

2.2.2. Le modèle pseudo second ordre

L'application de ce modèle de cinétique d'adsorption des métaux sur les microplastiques de type PVC, permet de déterminer les constantes de vitesses, ainsi que les concentrations à l'équilibre. Ces résultats sont présentés dans les figures et les tableaux suivants.

2.2.2.1. Les résultats du modèle pseudo second ordre pour chaque métal en fonction de temps pour tous les périodes de vieillissement

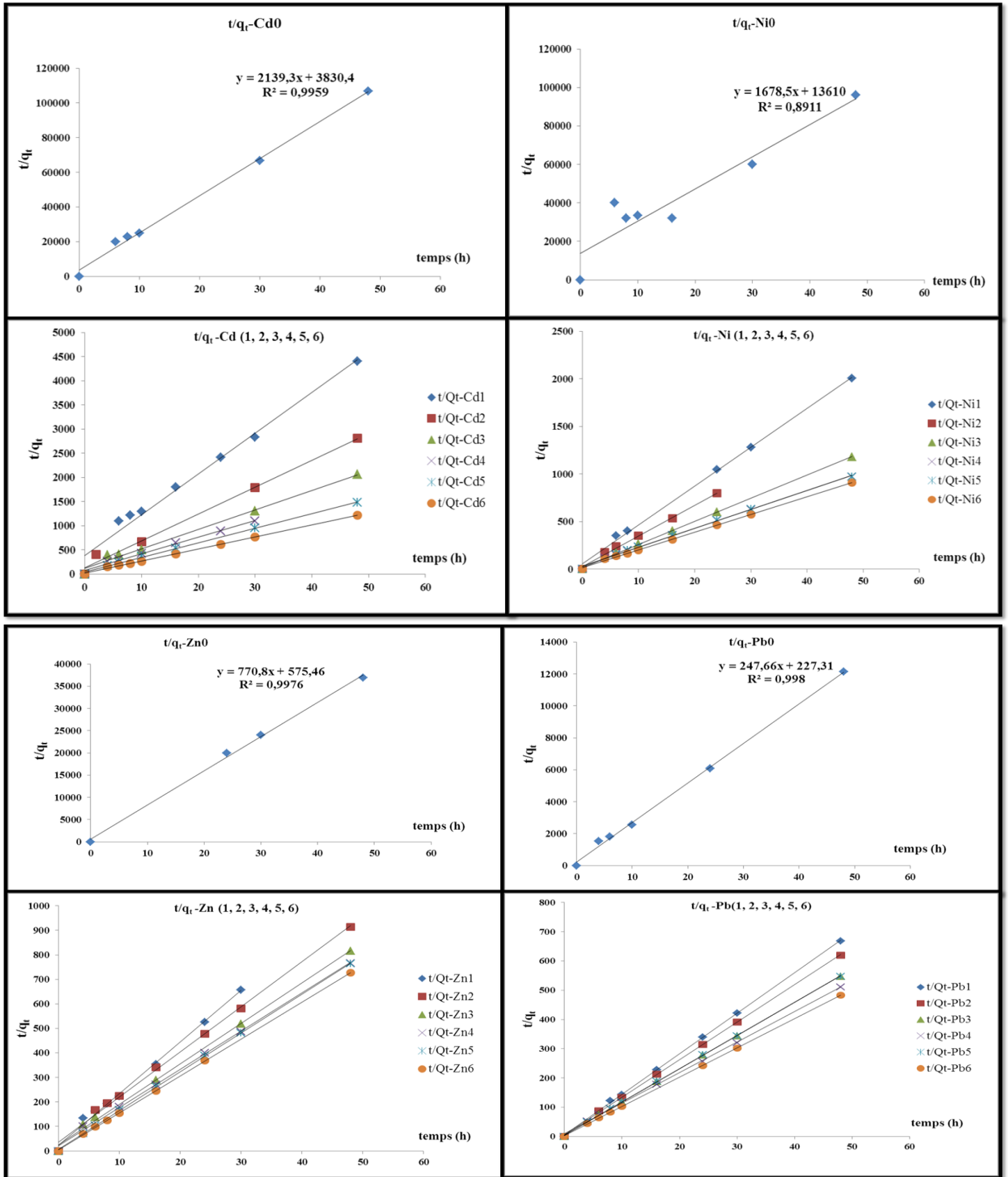


Fig II- 10: Modélisation de la cinétique $C_0 = 1 \text{ mg.l}^{-1}$; $t = (2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $m_{pvc} = 0.1 \text{ g}$; $PVC(0,1,2,3,4,5,6)$

2.2.2.2. Les résultats du modèle pseudo second ordre pour les 4 métaux en fonction de temps pour chaque période de vieillissement

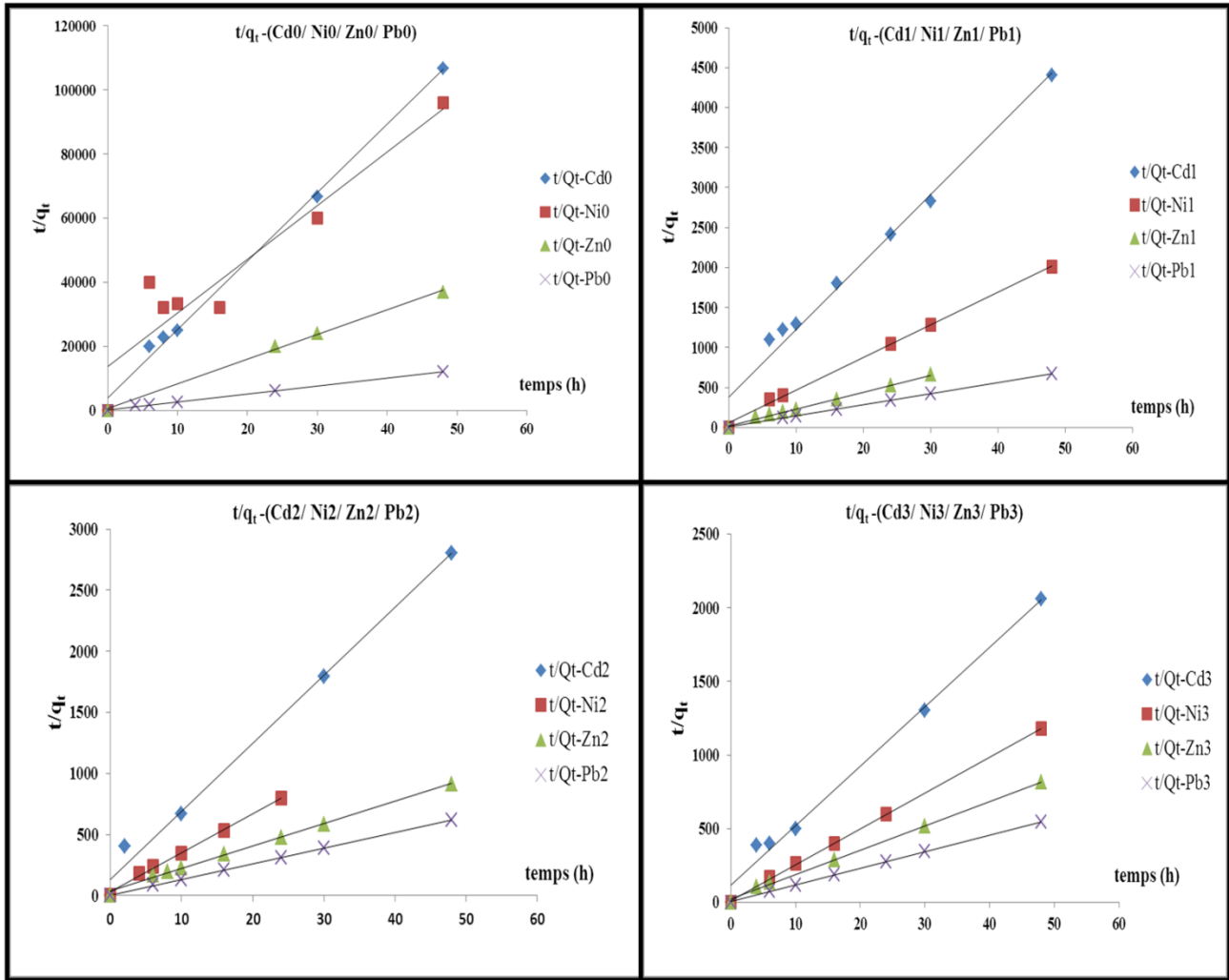


Fig II- 11: Modélisation de la cinétique $C_0=1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48\text{ h})$; $mpvc=0.1\text{ g}$; $PVC(0,1,2,3)$

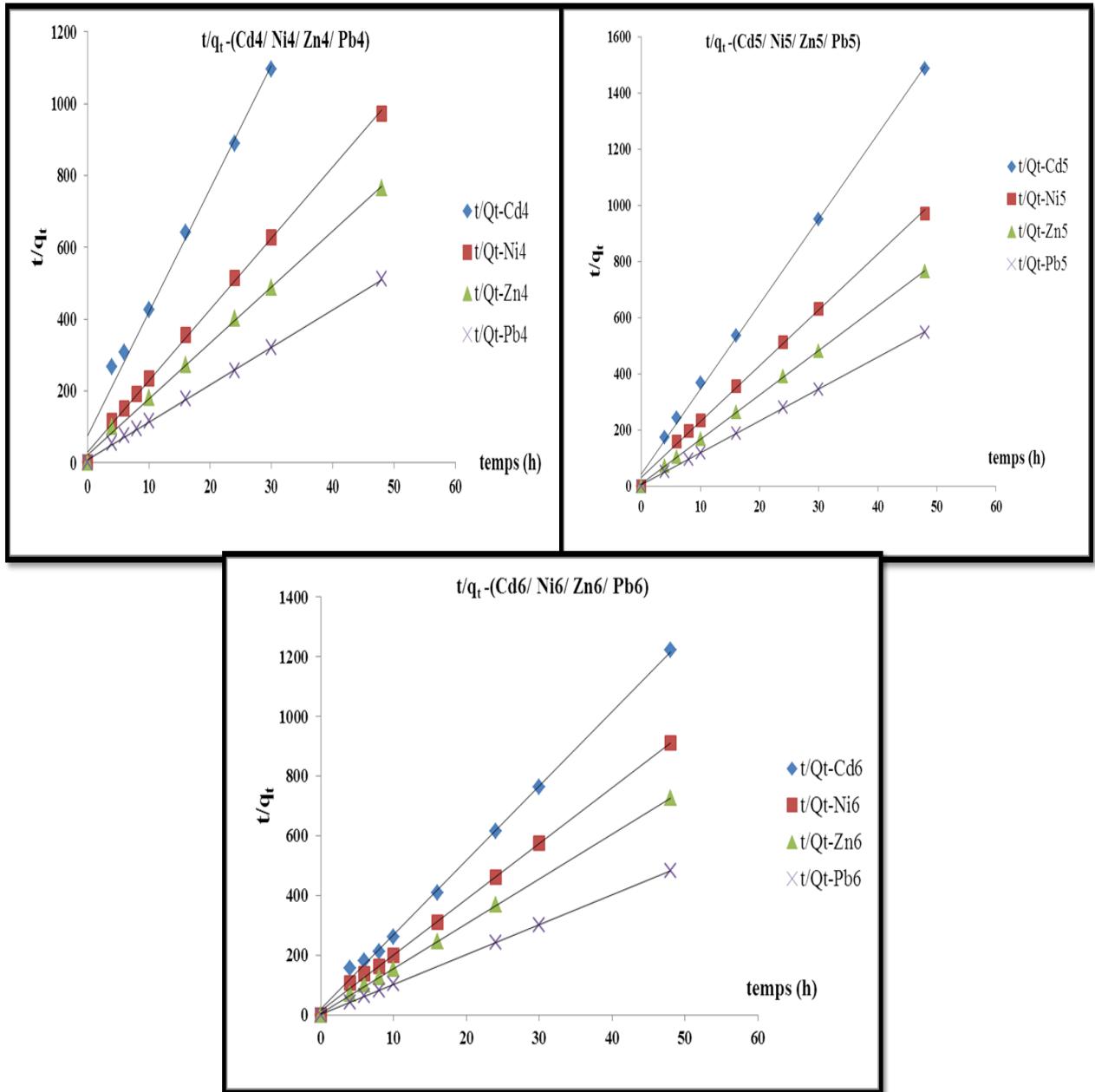


Fig II- 12: Modélisation de la cinétique $C_0= 1\text{mg.l}^{-1}$; $t=(2,4,6,8,10,16,24,30,48 \text{ h})$; $mpvc=0.1\text{g}$; PVC(4,5,6)

Tab II- 1 : Résultat Modèle de pseudo 2eme ordre

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC brut				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	1194.6	0.00046751	0.00045	0.0002611	0.995
Ni	206.883468	0.00005995	0.0005	7.3475E-05	0.891
Zn	1032.55586	0.001297350	0.00125	0.00173792	0.997
Pb	269.712978	0.00403877	0.0039	0.00439947	0.998

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 1 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	18.686821	0.01183432	0.0106	0.00261712	0.981
Ni	28.5397014	0.02452182	0.02345	0.01716149	0.997
Zn	19.3932488	0.04748338	0.04495	0.00437254	0.995
Pb	34.3337211	0.07220217	0.06995	0.17898693	0.999

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 2 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	23.2600331	0.01797914	0.01675	0.0075188	0.991
Ni	34.9429284	0.03116236	0.02995	0.03393281	0.995
Zn	9.38359202	0.05434783	0.0516	0.02771619	0.996
Pb	31.52900878	0.07788162	0.07495	0.19124146	0.999

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 3 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	14.1575078	0.02474023	0.023	0.00866551	0.990
Ni	40.7057505	0.04103406	0.03995	0.0685401	0.999
Zn	10.7824407	0.06056935	0.0578	0.03955696	0.997
Pb	29.3012782	0.08826125	0.0848	0.22825839	0.999

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 4 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	15.67364242	0.02906977	0.027	0.01324503	0.988
Ni	13.7561573	0.05030181	0.04775	0.03480682	0.998
Zn	11.4877615	0.06418485	0.06155	0.04732608	0.998
Pb	12.5031486	0.09569378	0.0938	0.11449508	0.999

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 5 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	039647373	0.03307972	0.0316	0.02294104	0.998
Ni	13.1958063	0.050300181	0.04745	0.03338898	0.998
Zn	34.1796937	0.06325111	0.0623	0.13674279	0.999
Pb	31.458486	0.0810573	0.08725	0.24420024	0.999

Modèle de pseudo 2eme ordre					
Type de PVC	PVC vieilli 6 mois				
Paramètres	K_{2p} (g/mg/h)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	h (mg/g/h)	R^2
Cd	30.8616227	0.04016064	0.0385	0.04977601	0.998
Ni	21.8368285	0.05373455	0.05045	0.060517	0.999
Zn	41.92800074	0.06648936	0.06495	0.18535681	0.999
Pb	40.5515004	0.1	0.09895	0.405515	0.999

La modélisation des cinétiques d'adsorption selon le modèle de pseudo-second ordre est représentée par les figures II (10,11,12) et les résultats des constantes du modèle second ordre sont donnés par le tableau (II -1).

Comme le montrent les différentes représentations graphiques des résultats Fig II (10.11.12). Les cinétiques d'adsorption des différents métaux sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de détermination R^2 tous supérieurs à (0.9) (Tab II-1).

L'autre modèle cinétique étudié (pseudo-premier ordre) n'est pas validé pour cette étude car il présente des coefficients de détermination trop faibles avec des constantes d'équilibres négatives.

D'après les résultats des tableaux, on remarque que la capacité d'adsorption théorique ($q_{e\text{ cal}}$ en mg/g) de chaque ion est similaire à la capacité expérimentale ($q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)) de tous les microplastiques de type PVC.

Les résultats montrent que la valeur de la constante de vitesse k_{2p} est d'autant plus élevée que la masse molaire du métal est élevée. Lors de l'adsorption seul le Cd s'adsorbe moins que les métaux possédant des masses molaires plus faibles (Zn et Ni).

Selon Ho et McKay (2000), l'adsorption est de type chimisorption, avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du sédiment et les différents métaux étudiés.

Comme le montrent le tableau et les figures, le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay est bien adapté à l'adsorption des ions **Pb**, **Zn**, **Ni**, et **Cd** sur les microplastiques (de type PVC du brut au vieilli 6 mois).

2.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Webb et Morris rapportent que si le processus d'adsorption implique une diffusion intraparticulaire, en traçant la quantité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps, nous devrions obtenir une droite.

La capacité d'adsorption de différents types de microplastiques (types de PVC de l'état brut au PVC vieilli 6mois) en fonction de la racine carrée du temps est représentée par figures dans l'annexe (Annexe C).

Les paramètres des modèles Weber et Morris et le coefficient de détermination pour la parcelle $q = f(t^{1/2})$ sont regroupés dans le tableau (II-2).

Tableau II- 2: Les résultats Modèle de diffusion

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC brut		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R^2
Cd	6.00E-05	0	0.759
Ni	8.00E-05	3.00E-05	0.839
Zn	0	6.00E-05	0.950
Pb	0	0.001	0.653

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 1 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R^2
Cd	1.00E-03	0.001	0.909
Ni	3.00E-03	0.005	0.784
Zn	7.00E-03	0.011	0.755
Pb	9.00E-03	0.022	0.657

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 2 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R^2
Cd	2.00E-03	0.003	0.854

Ni	6.00E-03	0.005	0.830
Zn	7.00E-03	0.013	0.744
Pb	1.00E-02	0.025	0.641

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 3 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R²
Cd	3.00E-03	0.004	0.830
Ni	5.00E-03	0.012	0.666
Zn	7.00E-03	0.014	0.78
Pb	1.10E-02	0.029	0.630

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 4 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R²
Cd	4.00E-03	0.004	0.894
Ni	6.00E-03	0.017	0.677
Zn	8.00E-03	0.037	0.604
Pb	1.10E-02	0.015	0.776

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 5 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R²
Cd	1.00E-02	0.01	0.712
Ni	1.00E-02	0.014	0.718
Zn	7.00E-03	0.026	0.546
Pb	1.00E-02	0.036	0.539

Modèle de diffusion			
Type de PVC	PVC vieilli 6 mois		
Les paramètres	K_{int}	x_i	R²

Cd	4.00E-03	0.015	0.607
Ni	6.00E-03	0.02	0.615
Zn	7.00E-03	0.029	0.505
Pb	1.00E-02	0.047	0.474

On remarque que la diffusion intraparticulaire est de moins en moins impliquée dans le processus de sorption, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

2.3. Les résultats des isothermes d'adsorption

2.3.1. Modèle de Langmuir

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption des métaux testés en système simple sur les microplastiques, ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption du **Pb**, **Zn**, **Ni**, et **Cd** à partir des données expérimentales d'équilibre, qui ont été obtenus en faisant varier les concentrations de ces ions à température fixe (20 °C), avec une mise en contact avec une quantité d PVC 0,1g pendant 48 heures. Les isothermes d'équilibre sont présentées graphiquement dans les figures suivantes (figures II-13 et II-14) :

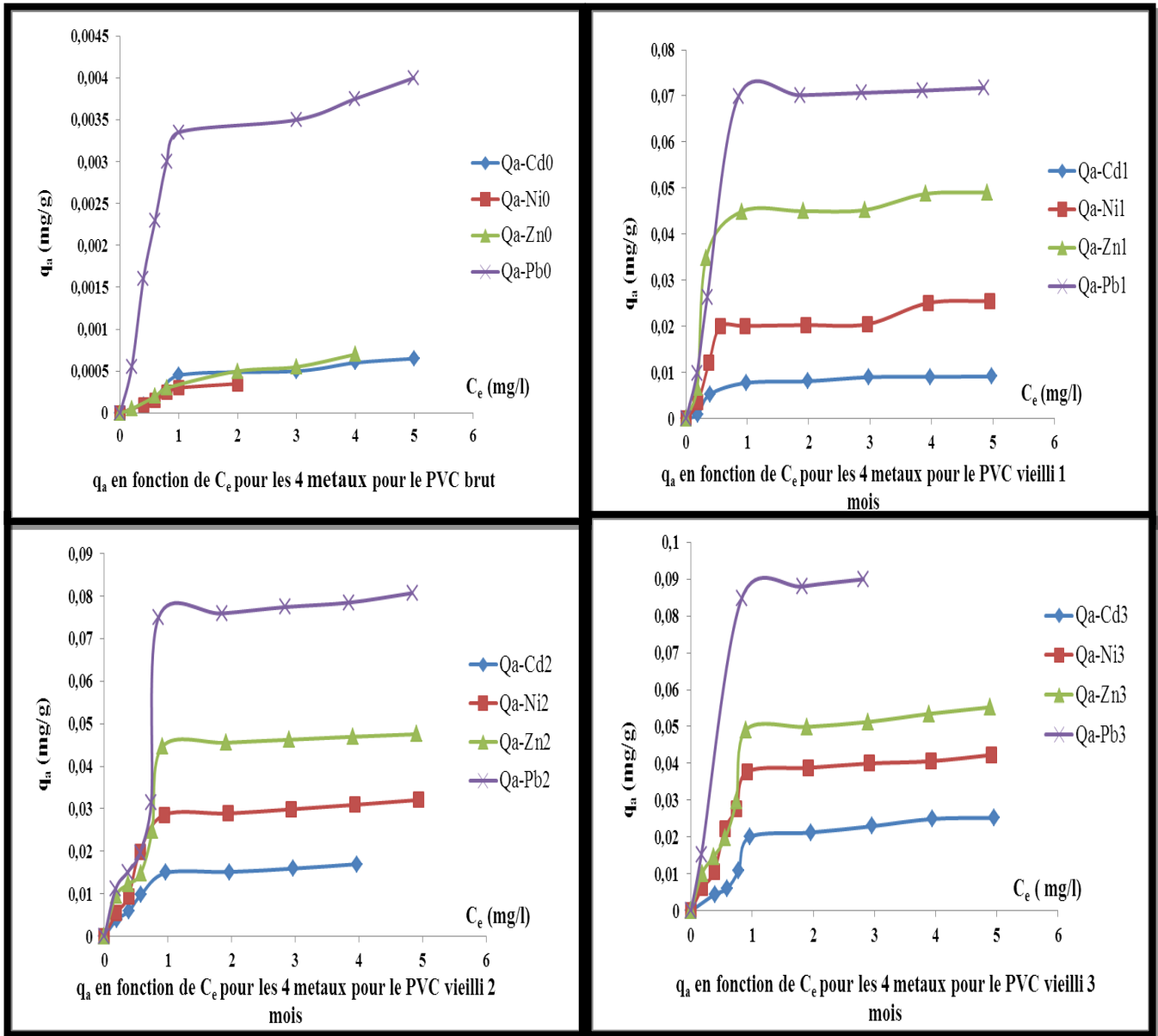


Fig II- 13: Isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$,mPVC=0.1g

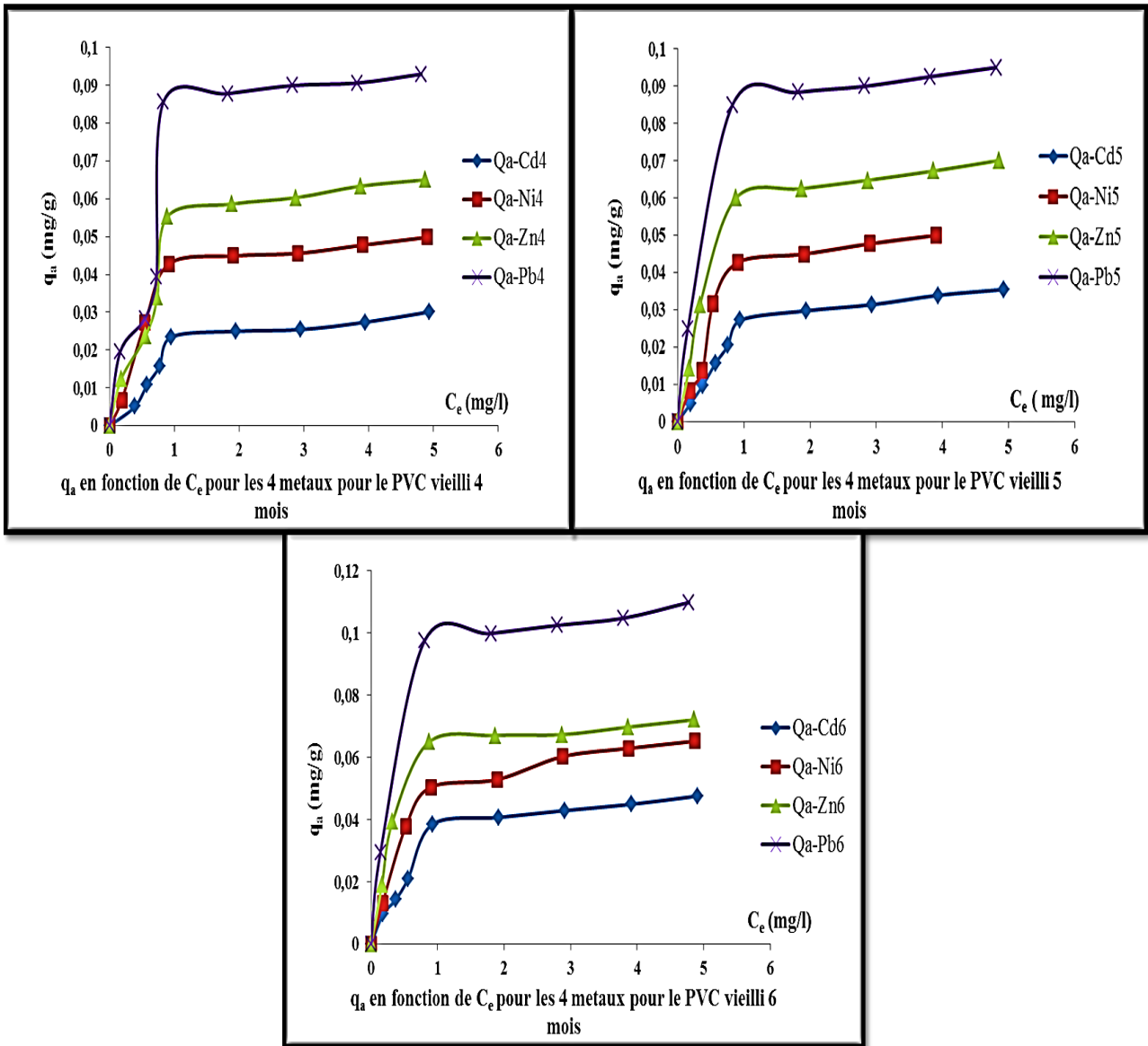


Fig II- 14: Isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $mPVC=0.1g$

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e , qui sont respectivement la quantité du composé métallique adsorbé par mg/g de fibres utilisées et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre (B. Hamdi, 2008).

Les isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} sur les échantillons de PVC ayant subi un vieillissement accéléré, ont été étudiées à $20^{\circ}C$, à des concentrations initiales en ions métalliques allant de 0.1 à 5 mg/l et ce pendant un temps de contact de 48h . Les résultats expérimentaux obtenus pour les quatre métaux à $20^{\circ}C$ adsorbé le PVC0, PVC1 à PVC6 sur sont présentés dans les figures II-13 et II-14.

L'allure des courbes (Fig II-13 et II- 14) montre, dans un premier temps que l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les quatre métaux. Dans un second temps, les tendances de l'adsorption observées précédemment dans l'étude cinétique sont confirmées pour le plomb qui est le plus adsorbé et le cadmium qui est le moins adsorbé à l'équilibre. Ainsi l'affinité des échantillons de PVC vis-à-vis des métaux étudiés, se fait toujours dans l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} >> Cd^{2+}$.

Cette préférence d'adsorption par les échantillons de PVC peut être attribuée à des différences d'accessibilité des métaux aux sites de fixation présents sur la surface des microplastiques, et/ou aux différences d'énergie de liaisons fibre-métal, dans le cas, évidemment, où les paramètres pH, température, et force ionique sont fixés (Serpaud et al, 1994).

La capacité d'adsorption de chaque métal est en augmentation en parallèle avec l'augmentation de l'état vieillissement des microplastiques.

2.4. Modélisation des résultats du modèle de Langmuir

Ce modèle est théoriquement appliqué à une surface parfaitement homogène et répond aux conditions suivantes :

- Le métal adsorbé est fixé sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants. La validité de l'équation de Langmuir est d'abord testée en traçant C_e/q_e en fonction de C_e .

2.4.1. Les résultats de modèle de Langmuir pour chaque métal en fonction des concentrations résiduelles pour tous les périodes de vieillissement

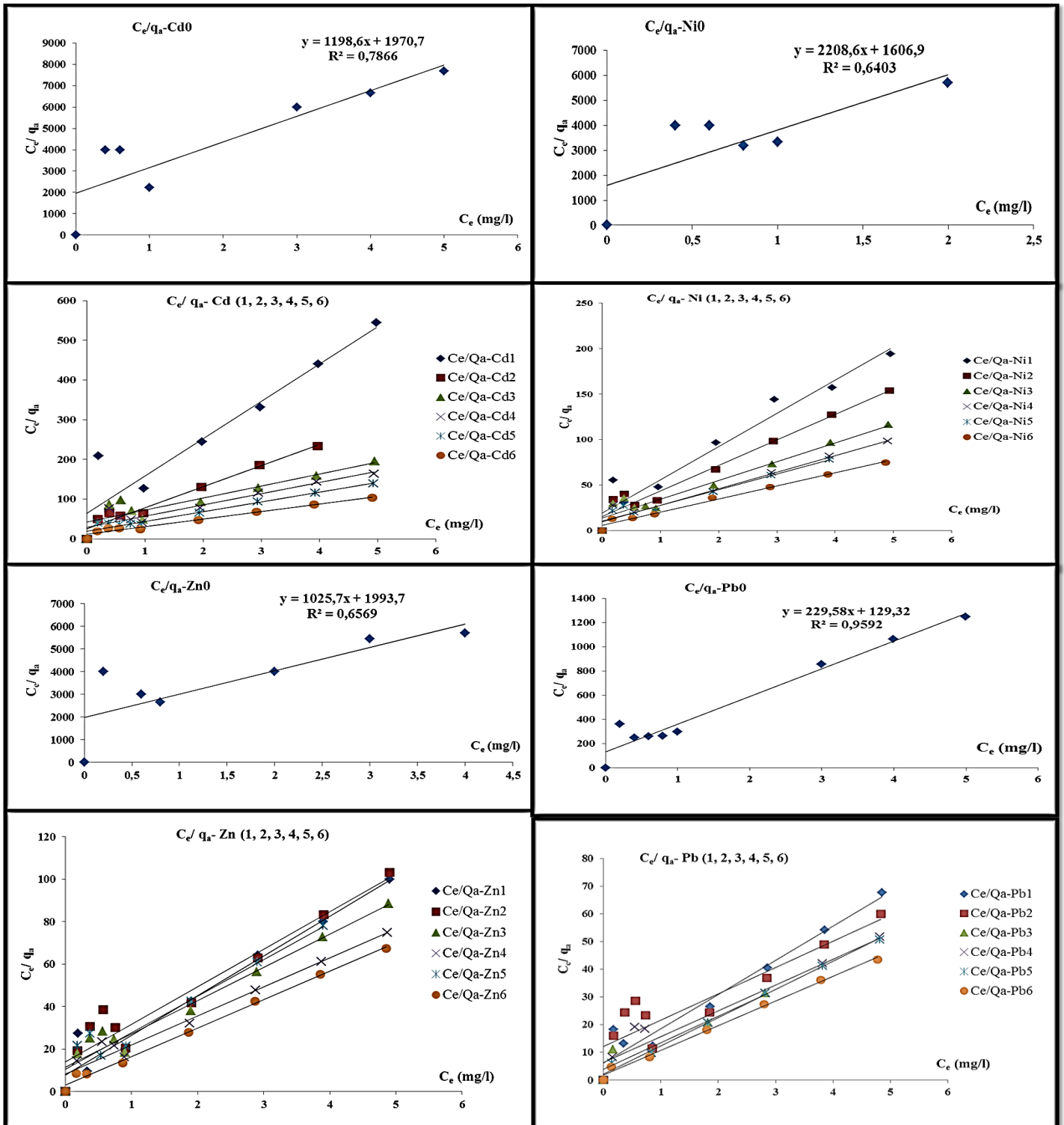


Fig II- 15: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $mPVC=0.1g$

2.4.2. Les résultats de modèle de Langmuir pour les 4 métaux en fonction des concentrations résiduelles pour chaque période de vieillissement

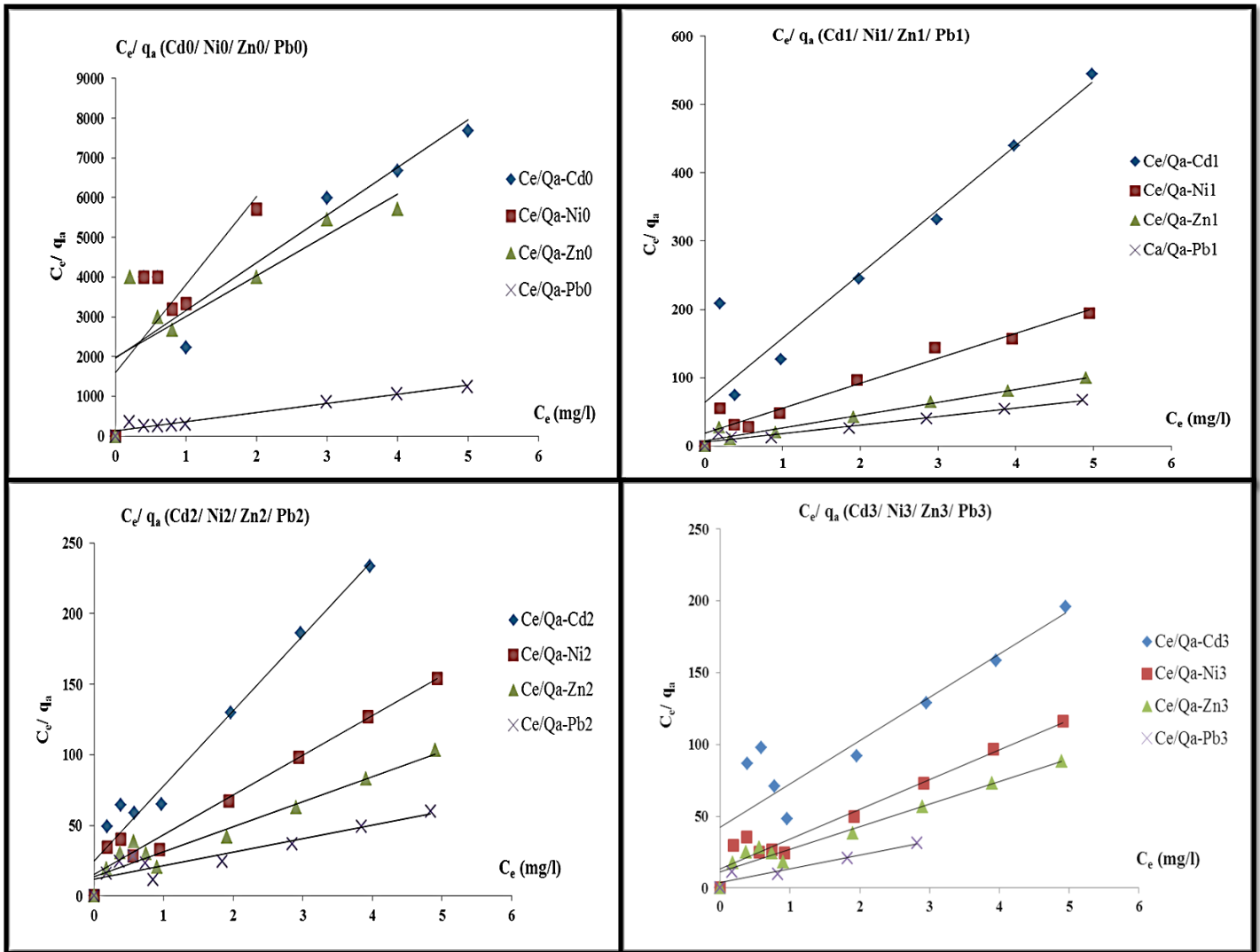


Fig II-16: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $mPVC=0.1g$

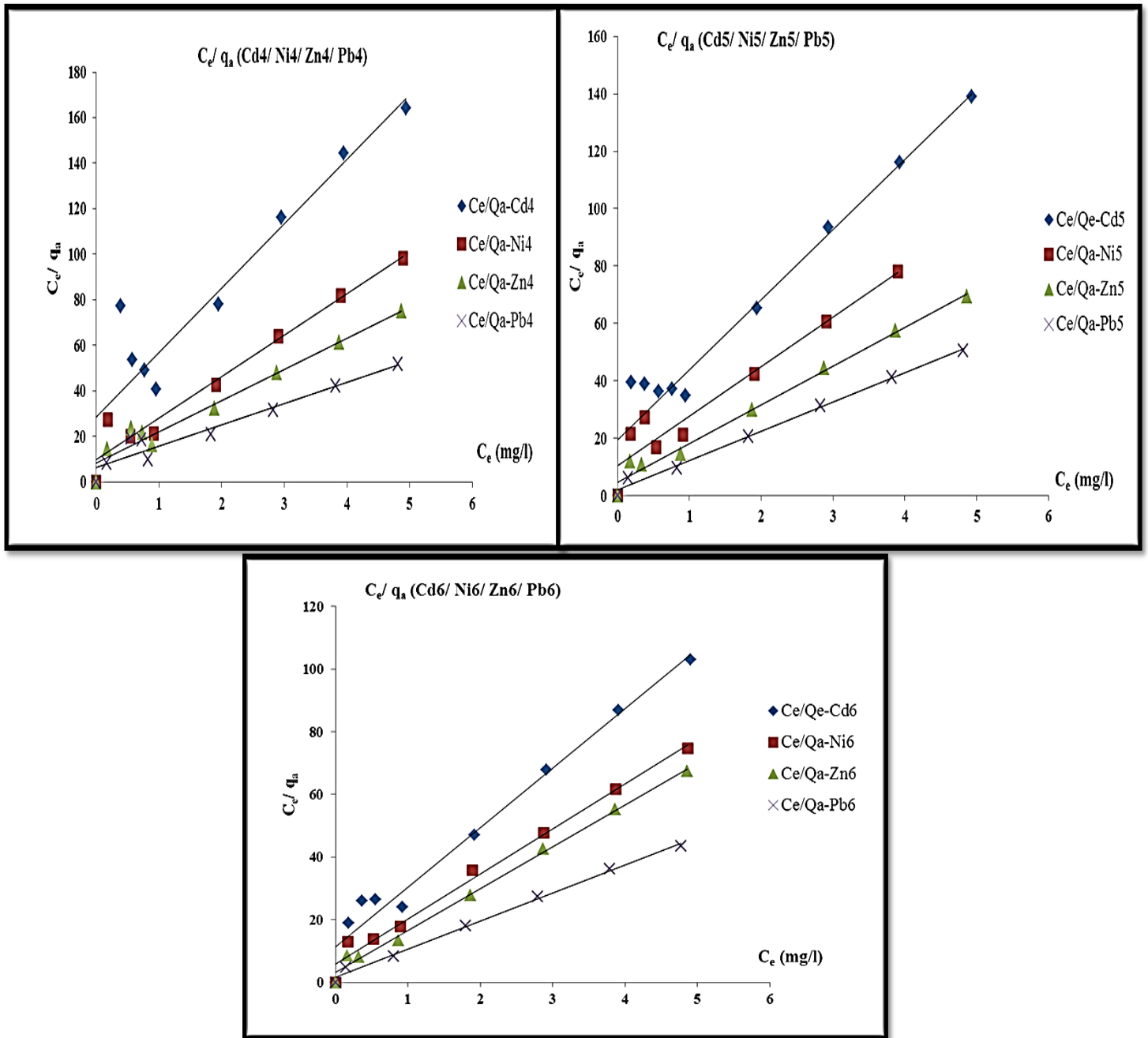


Fig II-17: Modélisation isotherme d'adsorption ; $c=0.2;0.4;0.6,0.8,1,2,3,4,5$, $mPVC=0.1g$

Tableau II- 3: Résultat Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC brut			
Paramètres	q _m (mg/l)	K ₁ (l/mg)	R ₁	R ²
Cd	0,000834725	4,23718E-07	0,999999576	0,786
Ni	0,000452899	2,82004E-07	0.99999972	0.64
Zn	0.00097561	4,8952E-07	0.99999951	0.656
Pb	0.0034573	3.3699E-05	0.9999663	0.959

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 1 mois			
Paramètres	q _m (mg/l)	K ₁ (l/mg)	R ₁	R ²
Cd	0.01063603	0.00016593	0.9998341	0.908
Ni	0.027338976	0.00142137	0.99858065	0.951
Zn	0.005339028	0.00690421	0.99314313	0.958
Pb	0.081103	0.01346778	0.98671119	0.954

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 2 mois			
Paramètres	q _m (mg/l)	K ₁ (l/mg)	R ₁	R ²
Cd	0.01880406	0.00075216	0.9992484	0.968
Ni	0.03567606	0.00231964	0.99768573	0.965
Zn	0.05652911	0.004061	0.99595543	0.926
Pb	0.10555204	0.00870173	0.99137333	0.825

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 3 mois			
Paramètres	q _m (mg/l)	K ₁ (l/mg)	R ₁	R ²
Cd	0.03311258	0.0007854	0.99921521	0.816

Ni	0.04840271	0.0035408	0.99647169	0.947
Zn	0.06389776	0.00558059	0.99445038	0.950
Pb	0.10450413	0.02753732	0.97320066	0.909

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 4 mois			
Paramètres	q_m (mg/l)	K_l (l/mg)	R_l	R²
Cd	0.03529827	0.00123941	0.99876213	0.882
Ni	0.05494505	0.00567438	0.99435763	0.959
Zn	0.07320644	0.00882112	0.99125602	0.963
Pb	0.10716965	0.01702457	0.98326042	0.929

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 5 mois			
Paramètres	q_m (mg/l)	K_l (l/mg)	R_l	R²
Cd	0.04091653	0.00209399	0.99791039	0.952
Ni	0.05803831	0.00553273	0.99449772	0.930
Zn	0.07429421	0.01541693	0.98481714	0.987
Pb	0.09813543	0.047754447	0.95442208	0.994

Modèle de Langmuir				
Type de PVC	PVC vieilli 6 mois			
Paramètres	q_m (mg/l)	K_l (l/mg)	R_l	R²
Cd	0.05254861	0.00464621	0.99537528	0.973
Ni	0.06954103	0.01184282	0.98829579	0.986
Zn	0.0746826	0.02405237	0.97651256	0.994
Pb	0.11208249	0.06493771	0.93902206	0.995

Les résultats indiquent que le modèle de Langmuir est le plus adéquat dans notre cas par rapport au modèle de Freundlich, il répond parfaitement à l'allure des courbes obtenus des isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Ni, et Cd, avec un coefficient de régression R^2 supérieur à 0.990 dans tous les cas sauf les résultats du microplastique brut où le R^2 est en tour de 0.7.

Les paramètres d'adsorption pour tous les métaux testés sur chaque type de microplastique, obtenues à partir de la mise en place modèle de Langmuir d'isotherme avec les données expérimentales à T : 20°C, sont présentées respectivement dans les tableaux (II-3).

L'isotherme de Langmuir est utilisée pour prédire l'affinité entre le microplastique et les ions métalliques utilisant le facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension R_L . Le calcul de R_L pour le **Pb**, **Zn**, **Ni**, et **Cd**, dans tous les cas est supérieur à 0.90. Ces valeurs sont dans la gamme de 0 à 1 qui indiquent que l'adsorption est favorable.

Nous pouvons conclure que l'adsorption des polluants métalliques sur la surface des échantillons vieillis d'une manière accélérée dépend étroitement de la durée de vieillissement qui détermine l'état de surface des microplastiques.

Le vieillissement des PVC sous l'effet d'irradiation lumineuse, de la force ionique de l'eau de mer, de l'agitation et des micro-organismes transforme la surface d'un état bien ordonnée et lisse en une surface rugueuse et poreuse caractérisée par une fonctionnalité de surface active.

Cet état de surface influe énormément sur la fixation de polluants métalliques en surfaces des microplastiques en PVC.

Conclusion

Conclusion

Les microplastiques et les métaux lourds sont des sources de pollution dans les écosystèmes des eaux de mer et en eau douce. L'interaction entre ces deux polluants peut créer un sérieux problème aux écosystèmes aquatiques.

Cette étude a examiné l'effet du vieillissement artificiel du Polychlorure de vinyle (PVC) sur l'adsorption des métaux lourds comme le plomb, le zinc, le cadmium et le nickel ioniques.

Nous avons voulu expérimenter à travers nos tests d'adsorption en batch au laboratoire de vérifier le degré de réaction de surface des PVC ayant subi des transformations chimiques, structurales et texturales de leurs surfaces.

L'étude a été basée sur la comparaison du taux d'adsorption des éléments métalliques sur 06 échantillons de PVC ayant subi un vieillissement accéléré sous l'effet des irradiations lumineuses, de l'agitation, de la force ionique, de la variation de la température et des microorganismes.

Les comportements d'adsorption des 04 métaux lourds sur les échantillons de PVC modifiés ainsi que sur le PVC vierge ont été soigneusement évalués par l'étude des cinétiques d'adsorption et des isothermes d'adsorption. Nos résultats ont montré que les capacités d'adsorption variaient entre les différents métaux, les différents types d'échantillons et les conditions environnementales.

L'interprétation des cinétiques et des isothermes d'adsorption dans des conditions opératoires bien contrôlées confirme que l'adsorption est proportionnelle à la durée de vieillissement ; ce phénomène est valable pour tous les métaux lourds examinés.

Pour tous les éléments métalliques étudiés en faisant varier la durée d'adsorption et les concentrations chimiques des métaux lourds, cette tendance a été constatée

$$Q_a(\text{PVC}_6) > Q_a(\text{PVC}_5) > Q_a(\text{PVC}_4) > Q_a(\text{PVC}_3) > Q_a(\text{PVC}_2) > Q_a(\text{PVC}_1) > Q_a(\text{PVC}_0)$$

Cette réactivité de surface qui augmente avec le vieillissement est liée au changement profond dans les propriétés de surface des PVC

Conclusion

L'étude confirme que le vieillissement artificiel du PVC fait augmenter la surface spécifique, le volume des pores, et le changement de polarité superficiel ; Cette évolution superficielle des propriétés de surface ont comme conséquence l'augmentation de la réaction superficielle et l'augmentation du rendement de fixation de polluants en surface.

Par ailleurs, l'étude a montré que le taux d'adsorption des métaux lourds sur les différents échantillons de PVC diffère d'un métal à l'autre. Mais globalement

$$Q_a (\text{Pb}^{2+}) > Q_a (\text{Z}^{2+}) > Q_a (\text{Ni}^{2+}) > Q_a (\text{Cd}^{2+})$$

Cette tendance peut être expliquée par la masse molaire du métal mais aussi par le rayon ionique de chaque ion métallique

Dans l'ensemble, le pourcentage d'adsorption dans l'étude varie en fonction de la nature de la surface du PVC. Des études bibliographiques, des tests en laboratoire et la surveillance de l'environnement à l'aide de granulés de plastique a montré que les plastiques peuvent accumuler les métaux lourds

Les métaux lourds et les polluants organiques persistants entrent dans la chaîne alimentaire en produisant la bioaccumulation chez les êtres vivants qui avalent ces microplastiques

Les principaux mécanismes par lesquels les microplastiques adsorbent les polluants métalliques comprennent les interactions hydrophobes, les interactions électrostatiques, quelques actions non covalentes, et d'autres mécanismes régissant les interactions intermoléculaires. La taille des particules, la surface spécifique, le vieillissement, la cristallinité, les groupes chimiques superficiels et la polarité des microplastiques affectent leur capacité à adsorber les métaux lourds. De plus, l'hydrophobicité, la substitution du chlore, le nombre et la charge des polluants en métaux lourds, ainsi que les facteurs tels que le pH, la température et la force ionique. Notre étude sur le comportement d'adsorption des métaux lourds sur des microplastiques ont principalement concentré sur des expériences à l'échelle du laboratoire, qui ne peuvent pas suffisamment expliquer le mécanisme par lequel les microplastiques adsorbent les métaux lourds ou facteurs d'influence dans des conditions environnementales complexes naturelles.

Par conséquent, pour les perspectives nous suggérons les actions suivantes :

Conclusion

- 1- Tester des polluants organiques de différentes familles, de différentes polarités dans différentes conditions opératoires.
- 2- Réaliser des tests en adsorption dynamique au lieu d'adsorption statique (batch).
- 3- L'environnement réel étant très complexe et contenant plusieurs types de polluants, il est important que les études futures, non seulement se concentreront sur l'adsorption de polluants uniques (single) par les microplastiques, mais aussi d'étudier l'adsorption avec plusieurs polluants Co-existants (adsorption multiple).
- 4- Les propriétés physiques et chimiques des microplastiques peuvent changer considérablement après leur rejet dans l'environnement. En effet, les mécanismes d'interaction entre les microplastiques et les polluants dans le milieu naturel caractérisé par un environnement totalement différent de celui des conditions de laboratoire. Par conséquent, le comportement d'adsorption des microplastiques dans le milieu naturel devrait recevoir plus d'attention.
- 5- Des études approfondies sur le comportement d'adsorption de métaux lourds sur des microplastiques sont encore limités ; Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre et de développer des modèles théoriques pour modéliser les mécanismes d'adsorption et faire des extrapolations à d'autres phénomènes.
- 6- Il convient de prêter attention aux effets combinés des microplastiques et des métaux lourds sur les organismes marins et leurs conséquences sur l'humain.

Dans le milieu naturel, plusieurs types de polluants pouvant exercer des effets synergiques ou antagonistes sur les interactions entre les microplastiques. Dans ce cas, l'étude des mécanismes de fixation de polluants deviennent très complexes avec le changement perpétuel dans les conditions environnementales.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

(Andrady, 1998).in: El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.* Thèse de doctorat. Génie de l'environnement. Montréal: École de technologie supérieure.25 p.

(Aucher, 2009).*Les microplastiques en milieu marin : supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie de l'environnement. Le Mans: Université du Maine.10 p.

(Ausseur, 2002).in: (Gaelle Bissagou Koumba, 2018).*Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible.* Thèse de doctorat. Matériaux. Auvergne .Université de Clermont.50 p.

(Boukezzi, 2007).in: El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.* Thèse de doctorat .Génie de l'environnement. Montréal. École de technologie supérieure.33 p.

(Buchanan, 1971).in: (Ryan et al, 2009). *Les microplastiques en milieu marin: supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie l'environnement. Le Mans: Université du Maine.10 p.

(Carpenter & Smith., 1972).in: (Ryan et al, 2009).*Les microplastiques en milieu marin : supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie l'environnement. Le Mans: Université du Maine.15 p.

(Chattan, 1998).*Les microplastiques en milieu marin : supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie de l'environnement. Le Mans: Université du Maine.10 p.

Références bibliographiques

(Galgani et al, 2020).in: Bergman, M. Gutow, L. Klages, M (2021).*Micro- and nano-plastics and human health.* Marine Anthropogenic Litter. Europe: Springer, p.p.343-366.

(Galgani et al, 2020). Pollution des océans par les plastiques et les microplastiques.

(Guillot, 1998).in: El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.* Thèse de doctorat. Génie de l'Environnement. Montréal: École de technologie supérieure.30 p.

(Heinrich-Böll-Stiftung, 2020).in: (Cloé Veclin, 2021). *Nanoplastiques modèles : de l'analyse de leurs caractéristiques physico-chimique à leur comportement colloïdal en milieu aquatique.* Thèse de doctorat .Chimie analytique. France: Université de Pau et des Pays de l'Adour.12 p.

(JACOBS et al, 2007).in :(Gaelle Bissagou Koumba, 2018). *Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible.* Thèse de doctorat. Matériaux. Auvergne: Université de Clermont.133 p.

(Mohee et al, 2008 ; Shah et al, 2008).in : El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.* Thèse de doctorat. Génie de l'environnement .Montréal: École de technologie supérieure.22 p.

(Rios et al, 2007).in: Déotte, J. L. (2012).*Photo degradation and photo-oxidative degradation of homo chain polymers. In Polymer Photo degradation.*p.p.67–254.

Références bibliographiques

(Ryan et al, 2009).*Les microplastiques en milieu marin : supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie de l'environnement. Le Mans: Université du Maine.9 p.

(SHEIEH et al, 2003).in: (Gaelle Bissagou Koumba, 2018).*Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible.* Thèse de doctorat. Matériaux. Auvergne: Université de Clermont.50 p.

(Soheir, Jeannette et Magdy, 2006).in: (Gaelle Bissagou Koumba, 2018).*Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible.* Thèse de doctorat. Matériaux. Auvergne: Université de Clermont.50 p.

(Strungaru et al, 2019).in: (Cloé Veclin, 2021). *Nanoplastiques modèles : de l'analyse de leurs caractéristiques physico-chimique à leur comportement colloïdal en milieu aquatique.* Thèse de doctorat .Chimie analytique. France: Université de Pau et des Pays de l'Adour.13 p.

(Sussarellu et al, 2016).*Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea.* – Marine Pollution Bulletin, 135, p.p 30-40.

(Thompson et al, 2004).in: (Ryan et al, 2009).*Les microplastiques en milieu marin : supports de contaminants chimiques Étude bibliographique.* Thèse de Doctorat. Toxicologie l'environnement. Le Mans: Université du Maine.10 p.

(Trotignon et Verdu, 1988).in: El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.* Thèse de doctorat. Génie de l'environnement. Montréal: École de technologie supérieure.33 p.

(Verdu 2002).in: El Aidani, R (2012).*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de*

Références bibliographiques

protection contre les incendies. Thèse de doctorat. Génie de l'environnement. Montréal: École de technologie supérieure. p.p.15-20.

ABOUZAID, 2001).in: AROUA, M. (2014).*Modélisation de l'adsorption de métaux lourds sur une argile brute algérienne Etude cinétique et thermodynamique*. Mémoire. Environnement marin. Alger: Enssmal.13 p.

AROUA, M. (2014).*Modélisation de l'adsorption de métaux lourds sur une argile brute algérienne Etude cinétique et thermodynamique*. Mémoire. Environnement marin. Alger: Enssmal.23 p.

Baztan et al, (2014).*Les microplastiques en milieu marin*. Boumerdes: Université de Mohammed Bougara.159 p.

Boerger, C. M, Lattin, G. L, Moore, S. L. & Moore, C. J. (2010).*Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre*. Mar. Pollut. Bull.

Casas, 2005.*Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen*. Thèse de doctorat. Océanologie biologique, Environnement marin. France: Université du sud Toulon Var.314 p.

Célius, C. A. (2005).*Langage plastique et énonciation identitaire : l'invention de l'art haïtien*. Environnement. Québec: université Laval. p.p. 71-94.

Constant, M. (2018).*Source, transfert et devenir des microplastiques (MPs) en mer Méditerranée Nord-Occidentale*. Thèse doctorat. Océanologie. France: Université de Perpignan. p.p 12-15.

Gherbi, N. (2008).*Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. Thèse de doctorat. Génie des procédés. Constantine: Université frères Mentouri. 132 p.

Références bibliographiques

Hadjar, H. Hamdi, B. Kessasia, Z. (2004).*Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica*, Desalination 167,p.p 165-174.

Hamdaoui, O et al., (2018). *Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible cout.* Mémoire. Génie de l'Environnement. Annaba: Université Badji Mokhtar.70 p.

Hamdi, B. Houari, M. Hamoud, S. Kessasia, Z.*Adsorption of somevolatile organic compounds on geomaterials*, Desalination 166, p.p 449-455.

Hamouche, A. (2013).*Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.* Thèse de doctorat. Boumerdes: Université Mohammed Bougara.99 p.

(Hindawi, 2021).*Coexistence and Adsorption Properties of Heavy Metals by Polypropylene Microplastics*, 4938749, p.p.30-35.

Hlavackova, P. (2005).*Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies.* Thèse de Doctorat. Sciences de l'environnement industriel et urbain. Lyon: Institut national des sciences appliquées.155 p.

Magali, S. (2007).*Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique. Approche de l'impact toxicologique des poussières.* Ecotoxicologie. France: Université Paul Cézanne.255 p.

Miquel, G. (2001). *Rapport d'information sur les effets des métaux lourd sur l'environnement et la santé.* Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et Technologiques, 261 p.

Références bibliographiques

Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M., Matejka, G. (1994).*Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau. Rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment.* Revue des Sciences de l'eau, 7 p.

Settiti, S. Hamdi, B. Chernai, S. BACHARI, F, H. Bachouche, S. Ghezali, Y. (2021).*Seasonal variation of microplastics density in Algerian surface waters (South-Western Mediterranean Sea),* Mediterranean Marine Science, 22 (2), p.p. 317-326.

Sites web

<https://doi.org/10.1155/2021/4938749>

<https://fr.boell.org/fr/atlas-du-plastique>

<https://hal-univ-pau.archives-ouvertes.fr/tel-03664532v1>

[Zinc \(physique-et-matiere.com\)](#)

[Cadmium \(physique-et-matiere.com\)](#)

[Nickel \(physique-et-matiere.com\)](#)

[Plomb \(physique-et-matiere.com\)](#)

[Définition | Nickel | Futura Sciences \(futura-sciences.com\)](#)

Annexes

Annexe A: Protocole de vieillissement des microplastiques de type PVC au laboratoire

1. Résultats de vieillissement de PVC vierge au laboratoire:

1.1. Caractéristiques de l'eau de mer utilisée pour le vieillissement

La composition chimique et bactériologique ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'eau de mer utilisée sont rassemblées dans les tableaux

Tableau : composition chimique de l'eau de mer utilisée

Anions	mg/kg
Chlorure (Cl ⁻)	20090
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	2800
Hydrogénocarbonate (HCO ₃ ⁻)	127.57
Bromure (Br ⁻)	67.3
Carbonate (CO ₃ ²⁻)	12.23
Fluorure (F ⁻)	1.27
Cations	g/kg
Sodium (Na ⁺)	11170
Magnésium (Mg ²⁺)	1350
Calcium (Ca ²⁺)	420
Potassium (K ⁺)	400
Strontium (Sr ²⁺)	1.30
Lithium (Li ⁺)	0.0173
Baryum (Ba ²⁺)	0.0060
Les sels nutritifs	µg/L
Nitrate	0,005
Phosphate	0.004
Silice	0.067

Annexes

Ammoniac	0.043
Ammonium	0.045

Il est important de remarqué que les valeurs obtenues des éléments chimiques sont dans la domaine d'une eau de mer standard

Tableau : analyse microbienne

CT (UFC/100ml) à 37 °C	CF (UFC/100ml) à 44 °C	E. coli (UFC/100ml) à 44 °C	SF (UFC/100ml) à 37 °C	Salmonelles (Dans 1 L)
465	85	00	37	Absence

L'eau utilisée n'est pas chargée en microorganisme

Tableau : analyse physico-chimique de l'eau

Paramètre	pH	Salinité	Turbidité NTU	TSS (mg/L)	TDS (mg/L)
Valeurs	8.02	36	1.5	00.40	36370

Nous pouvons remarquer que l'eau est très claire, absence de matière en suspension.

Analyse par Infra rouge à transformée de Fourier

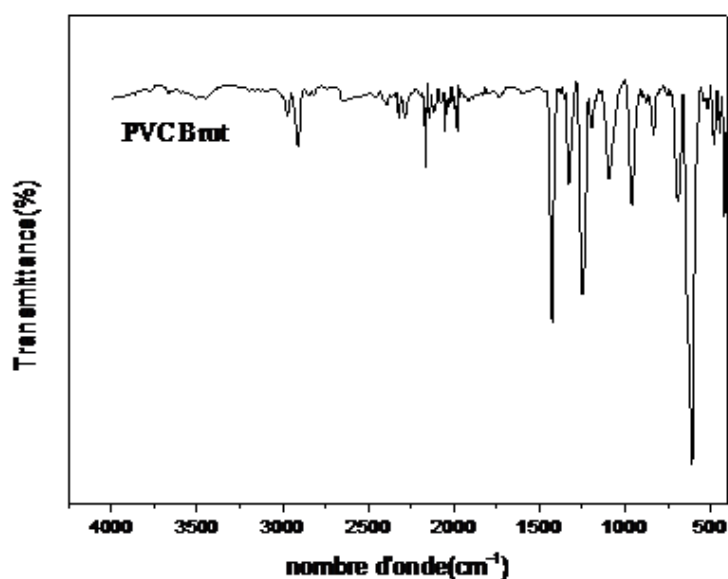


Figure : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (I. Serrai & B. Hamdi, 2022)

Annexes

Les bandes IR de ce spectre sont caractéristiques des bandes de vibration des liaisons C—C, C—H, C—Cl

La figure illustre les spectres infra rouges du PVC vierge et du PVC qui a subi un vieillissement de 06 mois à l'eau de mer sous l'effet de l'agitation et des irradiations lumineuses

Nous remarquons que le spectre de l'échantillon de PVC ayant subi 06 mois de vieillissement a subi modification chimique dans sa structure par le départ de composantes chimiques superficielles et dans sa structure interne.

Microscopie électronique à Balayage

La caractérisation par MEB des échantillons du PVC sont donnés par les figures

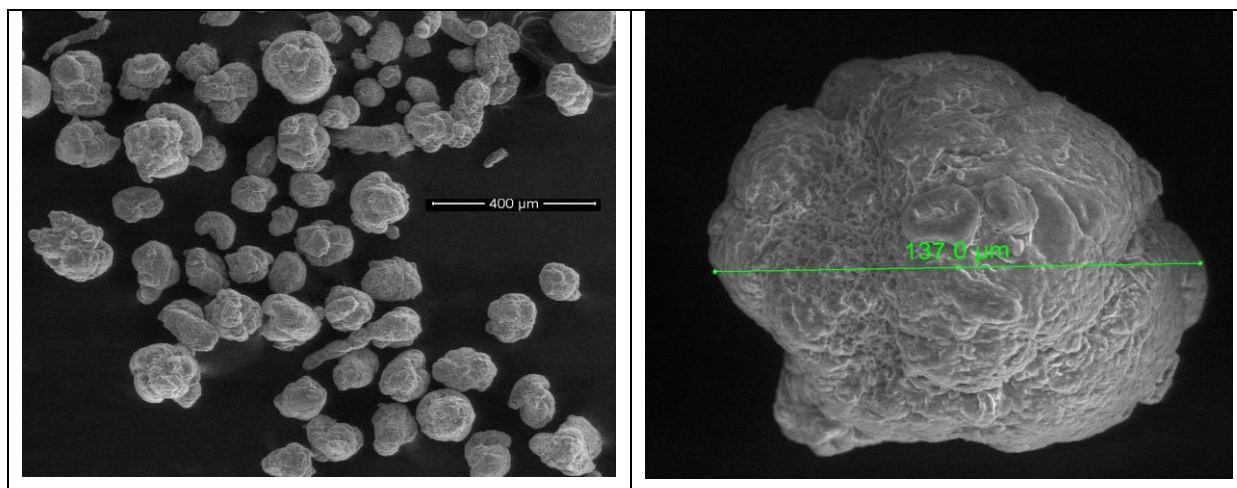


Figure : morphologie du PVC vierge

Les images MEB de la figure montre le PVC vierge se présente avec une morphologie homogène d'une granulométrie entre 100 à 150 µm.

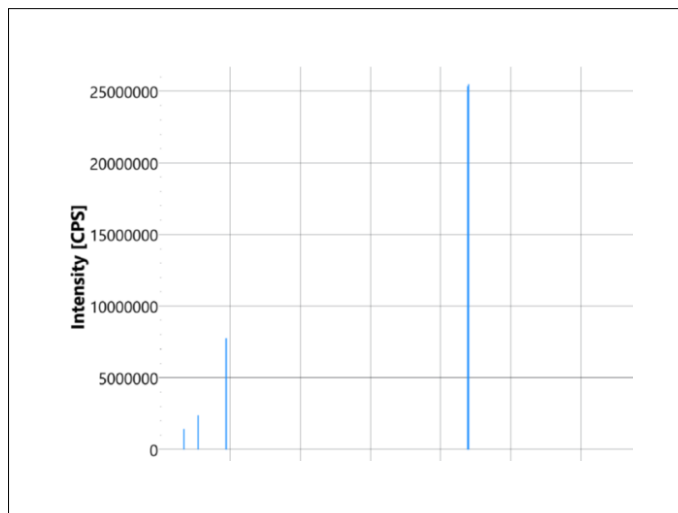
Annexe B: Dosage des éléments chimiques par ICPMS

1. Spectrométrie de masse par plasma a couplage inductif

La technique s'applique essentiellement à la détermination à l'échelle des traces des teneurs en éléments chimiques contenus dans des diverses matrices. Ces matrices sont formées suite au caractère soluble et au transport des éléments sous les effets des déversements et des émissions de natures solides, liquides et volatiles. Le déséquilibre naturel est souvent causé par des effets anthropiques provenant des sites industriels proches des lieux de prélèvements et des conditions climatiques favorables aux déplacements des espèces. Les éléments recherchés sont ceux pouvant engendrer des dysfonctionnements des processus naturels et des effets sur la santé et l'environnement. Ils sont également ciblés les éléments pouvant avoir des liens avec les procédés industriels de fabrication et de transformation ainsi que les éléments générés par les activités agricoles et les activités minières. Les métaux lourds, les alcalins, les terres rares les métalloïdes sont concernés par la technique. Des éléments tels que Pb, Zn, Cd, As, Al, B, Ba, Sr, Li, Rb, W, Au, Ag, Lanthanides, Y, Sc, Ti, V, Mo, Mn, ...etc. peuvent faire l'objet d'analyse par ICPMS.

1.1. Principe de la méthode

La méthode s'applique principalement aux milieux aqueux avec ou sans régulation du pH et des forces ioniques, les limites de détermination sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (ppb). Une fois le passeur des échantillons mis en place, l'analyse est rapide, qualitative et quantitative et plusieurs éléments peuvent être analysés à la fois. L'échantillon traverse le nébuliseur, le plasma, la chambre vide, une déflexion de 90° pour l'élimination des molécules de gaz neutres, la cellule de collision/réaction, le filtre des masses quadripôle et enfin le détecteur. Les calculs sont effectués sur la base des réponses des signaux obtenues pour les échantillons qui sont comparées à celles des étalons après soustraction des effets d'interférences spectrales. Le gaz Argon est utilisé comme gaz vecteur, gaz plasmagène et gaz refroidisseur, il doit être de pureté minimale de 99,9999% (6N).



1.2. Interférences usuels

Les interférences probables sont de type isobariques (même masses atomiques pour les différents éléments) ou des interférences polyatomiques (formation des composés moléculaires par associations atomiques), ces interférences sont généralement éliminées dans les cellules réactionnelles et grâce aux équations de corrections fournies dans le logiciel d'exploitation.

The image shows a portion of the periodic table with the following elements and their atomic weights:

26 Fe Iron 55.8	28 Ni Nickel 58.7	29 Cu Copper 63.5	30 Zn Zinc 65.4	31 Ga Gallium 69.7	32 Ge Germanium 72.6
44 Ru Ruthenium 101.1	46 Rh Rhodium 106.4	47 Ag Silver 107.9	48 Cd Cadmium 112.4	49 In Indium 114.8	50 Sn Tin 118.7

1.3. Conservation des échantillons

Les méthodes analytiques de préparation des étalons et des échantillons doivent se conformer aux normes iso correspondantes. Très souvent, les échantillons dans des récipients en plastique sont acidifiés par l'acide nitrique à des pH < 2 correspondant à environ 500 fois de dilution d'un acide nitrique de pureté 70%, soit 0,5mL de cet acide dans un volume de 250mL contenant l'échantillon. La conservation doit être à basse température 4°C à l'abri de la lumière, de préférence effectuer l'analyse dans un délai ne dépassant pas les 04 semaines. En cas de besoin, l'échantillon peut être filtré par utilisation d'un papier filtre 0,45µm du commerce



1.4. Etalonnage

Des solutions standards certifiées doivent être employées. Pour cela, l'eau de dilution et de préparation doit être de nature déminéralisée ultrapure. Des correcteurs de matrice peuvent être additionnés en cas de besoin. Pour diluer 100 fois, verser de l'eau déminéralisée jusqu'à la moitié de la capacité d'une fiole de 50mL, prendre ensuite 0,5mL de la solution mère et compléter jusqu'au trait de jauge de la fiole par de l'eau déminéralisée. Ainsi, on peut obtenir une concentration de 10 mg/L à partir d'une solution mère de 1000mg/L. De la même façon, on peut préparer les différentes dilutions. L'acide nitrique 0,2% (2mL dans 1000 mL) doit être ajouté conjointement avec le volume de la solution mère à diluer, ce qui correspond à 0,1mL de l'acide de pureté analytique 70% dans la fiole de la solution standard de 50mL.

1.5. Expression et interprétation des résultats

Lorsque les facteurs de dilution sont intégrés, le logiciel donne les résultats directement suivant l'unité choisie (mg/L ou µg/L) et en fonction des réponses obtenues par les étalons préparés corrigés par les étalons internes. La linéarité de la standardisation doit être validée pour un coefficient de corrélation supérieur à 0,9995.

La valeur moyenne doit être calculée pour l'ensemble des mesures répétées de telle manière que l'écart type relatif ne doit pas dépasser 2%. Le carry-over, teneur résiduel des rinçages ne doit pas dépasser 0,01µg/L.

L'interprétation des résultats doit se faire au regard des seuils tolérables dictés par la réglementation.

1.6. Equipement du plateau technique d'analyses USTHB

Instrument: ICP/MS Thermo Fischer iCAPRQ

Logiciel d'exploitation Qtegrag version 2.10.33.24.83

Passeur d'échantillons eQuan



ICP/MS Thermo Fischer iCAPRQ

Annexe C: les résultats de la cinétique et les isothermes d'adsorption

C-1 Les résultats de la cinétique et les isothermes d'adsorption

<p>$Q_t\text{-Cd0} = f(t)$</p>	<p>$Q_t\text{-Ni0} = f(t)$</p>
<p>Figure C-1-1 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC brut à un temps t</p>	<p>Figure C-1-2 : la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC brut à un temps t</p>
<p>$Q_t\text{-Zn0} = f(t)$</p>	<p>$Q_t\text{-Pb0} = f(t)$</p>
<p>Figure C-1-3 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC brut à un temps t</p>	<p>Figure C-1-4 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC brut à un temps t</p>

<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Cd1} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-5</caption> <thead> <tr> <th>Temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Cd1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.0055</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.0065</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.0075</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.008</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.009</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.010</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.0105</td></tr> <tr><td>48</td><td>0.011</td></tr> </tbody> </table>	Temps (h)	$Q_t\text{-Cd1}$	0	0	2	0.0055	4	0.0065	6	0.0075	10	0.008	15	0.009	25	0.010	30	0.0105	48	0.011	<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Ni1} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-6</caption> <thead> <tr> <th>Temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Ni1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.017</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.020</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.021</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.022</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.023</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.0235</td></tr> <tr><td>48</td><td>0.024</td></tr> </tbody> </table>	Temps (h)	$Q_t\text{-Ni1}$	0	0	2	0.017	4	0.020	6	0.021	10	0.022	25	0.023	30	0.0235	48	0.024
Temps (h)	$Q_t\text{-Cd1}$																																						
0	0																																						
2	0.0055																																						
4	0.0065																																						
6	0.0075																																						
10	0.008																																						
15	0.009																																						
25	0.010																																						
30	0.0105																																						
48	0.011																																						
Temps (h)	$Q_t\text{-Ni1}$																																						
0	0																																						
2	0.017																																						
4	0.020																																						
6	0.021																																						
10	0.022																																						
25	0.023																																						
30	0.0235																																						
48	0.024																																						
<p>Figure C-1-5 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 1 mois à un temps t</p>	<p>Figure C-1-6: la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 1 mois à un temps t</p>																																						
<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Zn1} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-7</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Zn1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.030</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.037</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.042</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.0455</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.0455</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Zn1}$	0	0	2	0.030	4	0.037	6	0.042	10	0.045	15	0.045	25	0.0455	30	0.0455	<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Pb1} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-8</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Pb1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.065</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.070</td></tr> <tr><td>48</td><td>0.070</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Pb1}$	0	0	2	0.065	4	0.070	6	0.070	10	0.070	15	0.070	25	0.070	30	0.070	48	0.070
temps (h)	$Q_t\text{-Zn1}$																																						
0	0																																						
2	0.030																																						
4	0.037																																						
6	0.042																																						
10	0.045																																						
15	0.045																																						
25	0.0455																																						
30	0.0455																																						
temps (h)	$Q_t\text{-Pb1}$																																						
0	0																																						
2	0.065																																						
4	0.070																																						
6	0.070																																						
10	0.070																																						
15	0.070																																						
25	0.070																																						
30	0.070																																						
48	0.070																																						
<p>Figure C-1-7: la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 1 mois à un temps t</p>	<p>Figure C-1-8: la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 1 mois à un temps t</p>																																						

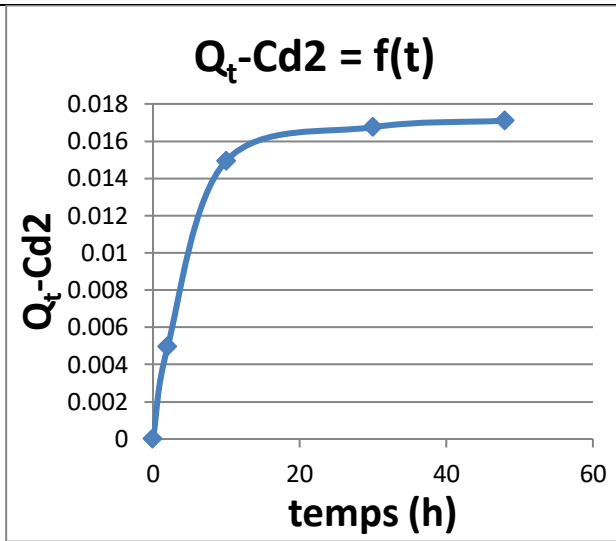


Figure C-1-9: la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 2 mois à un temps t

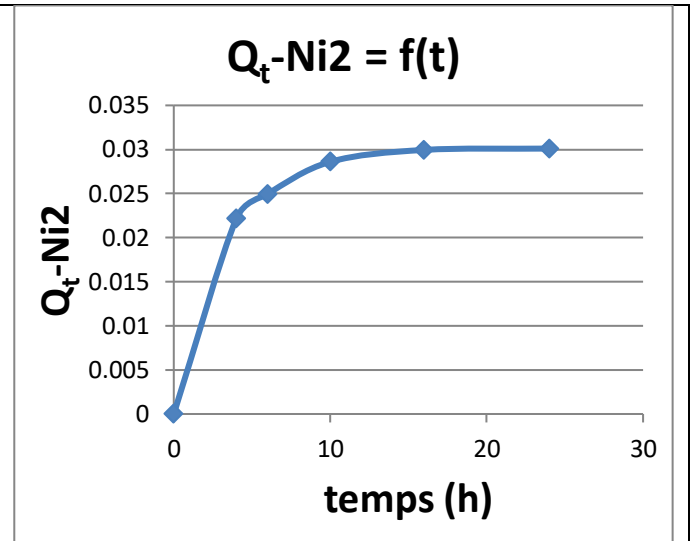


Figure C-1-10: la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 2 mois à un temps t

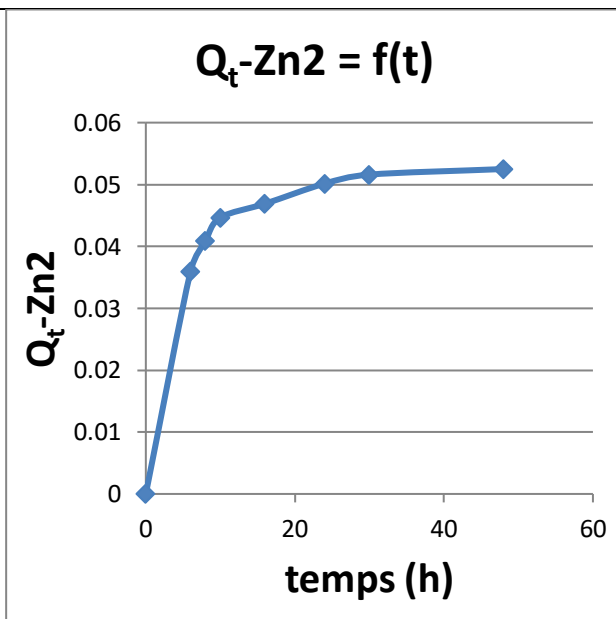


Figure C-1-11 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 2 mois à un temps t

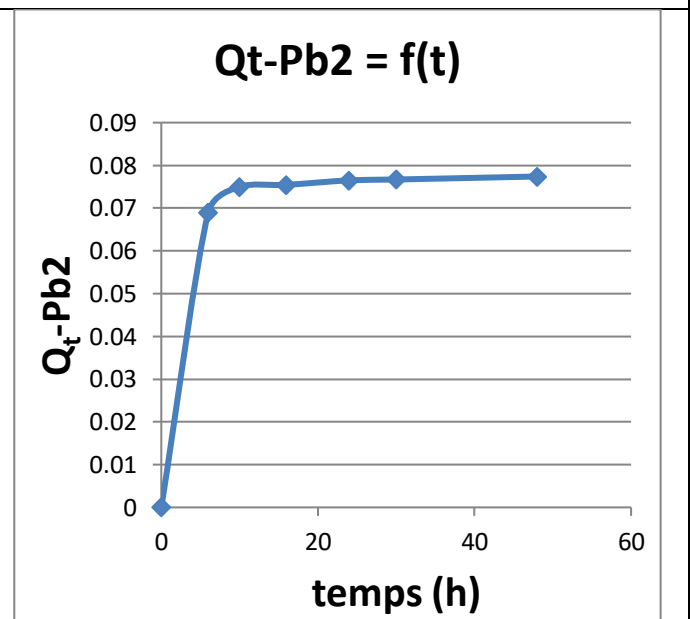


Figure C-1-12 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 2 mois à un temps t

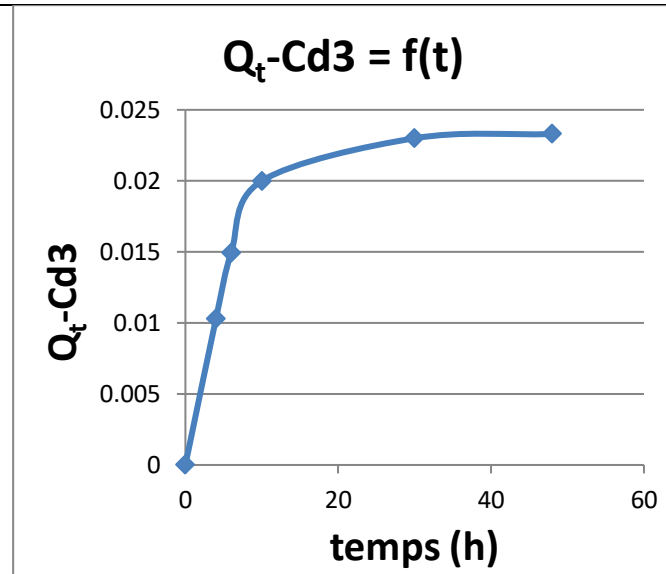


Figure C-1-13 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 3 mois à un temps t

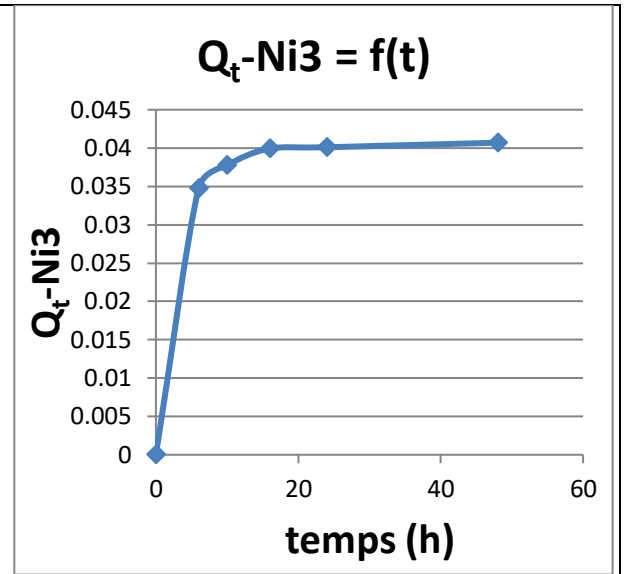


Figure C-1-14 : la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 3 mois à un temps t

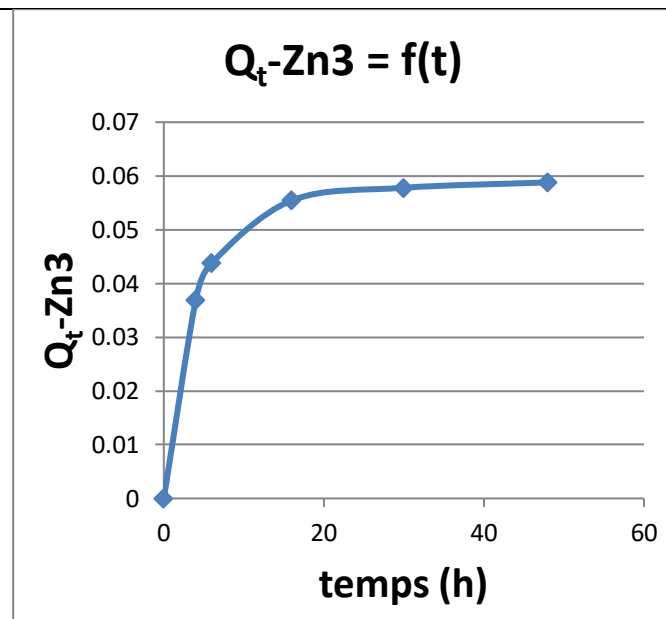


Figure C-1-15 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 3 mois à un temps t

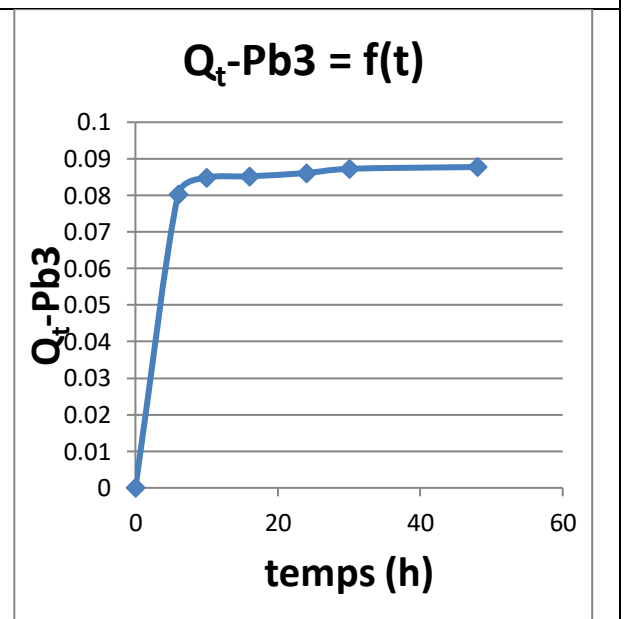


Figure C-1-16 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 3 mois à un temps t

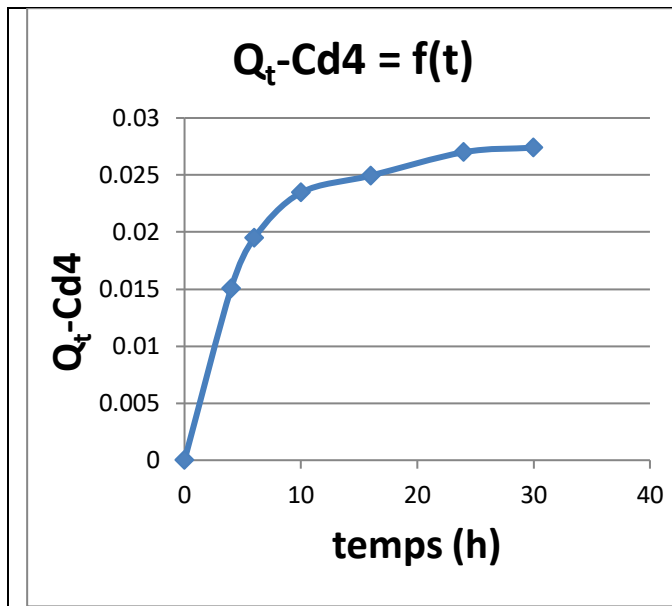


Figure C-1-17 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 4 mois à un temps t

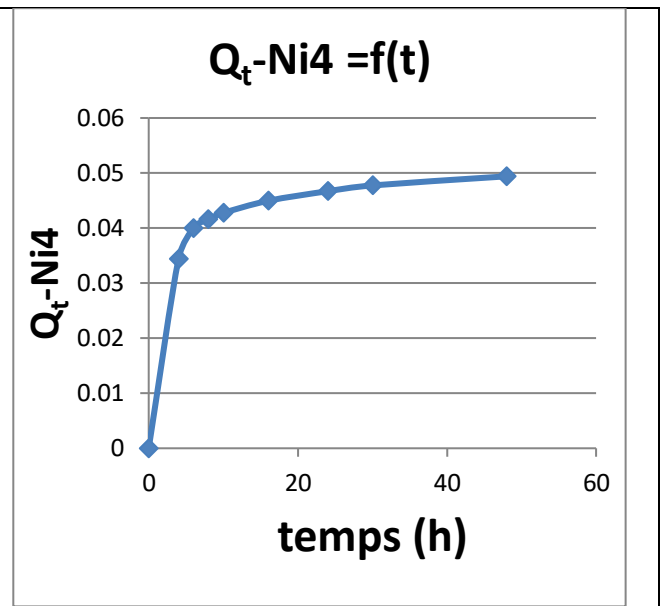


Figure C-1-18 : la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 4 mois à un temps t

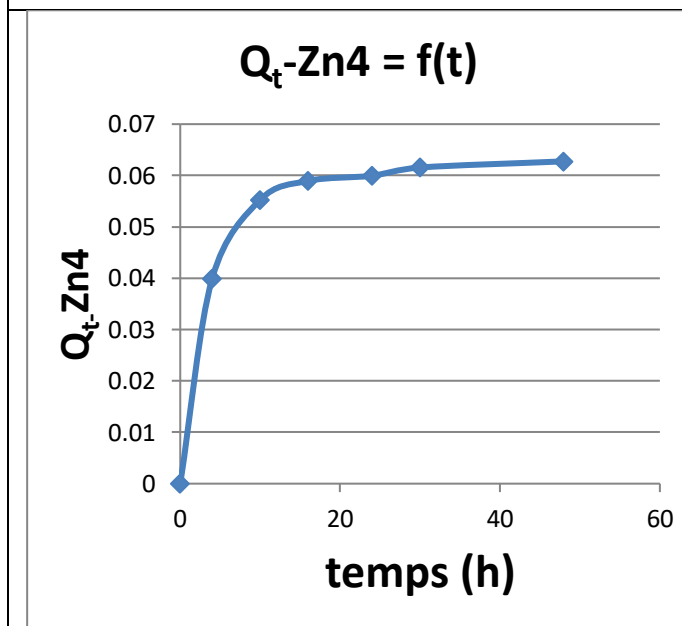


Figure C-1-19 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 4 mois à un temps t

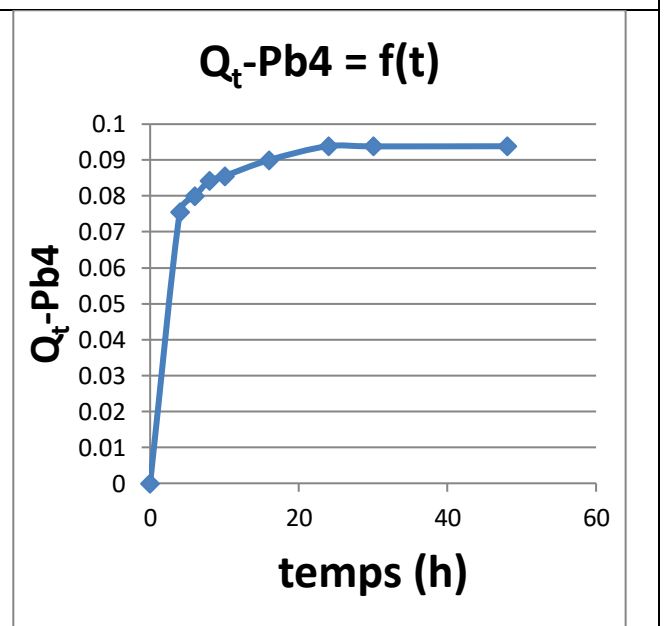


Figure C-1-20 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 4 mois à un temps t

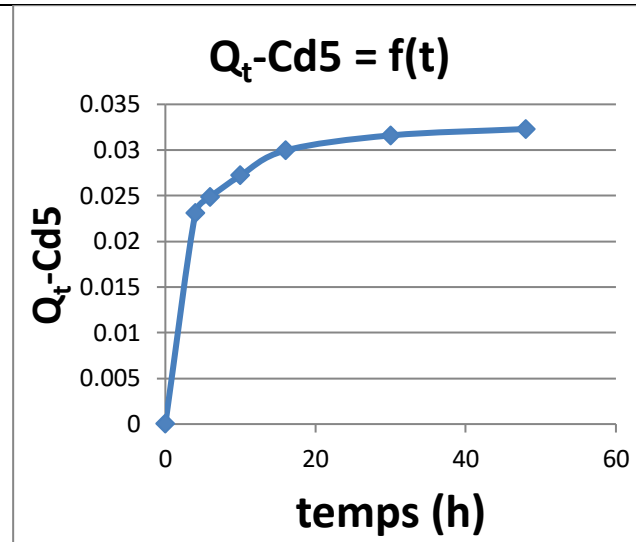


Figure C-1-21 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 5 mois à un temps t

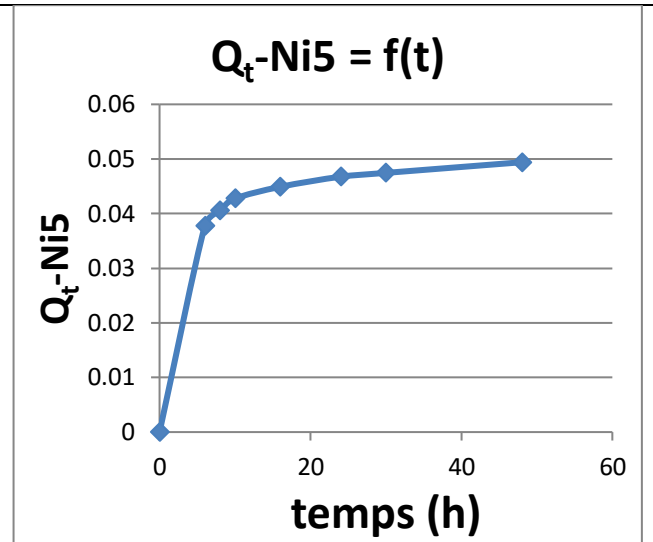


Figure C-1-22 : la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 5 mois à un temps t

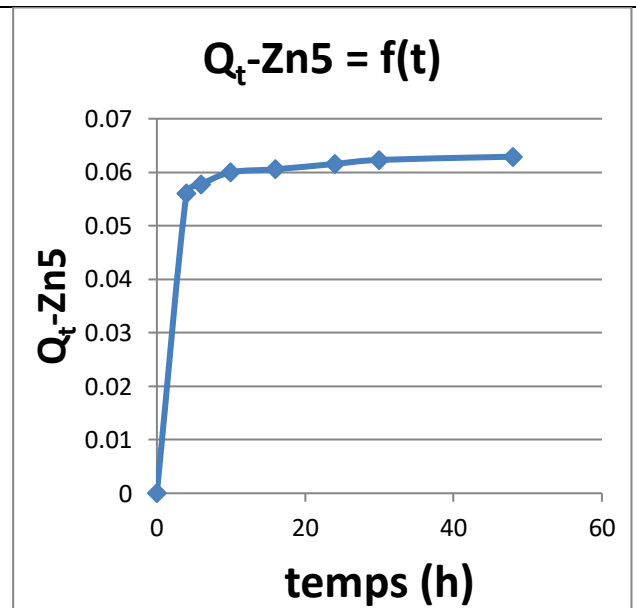


Figure C-1-23 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 5 mois à un temps t

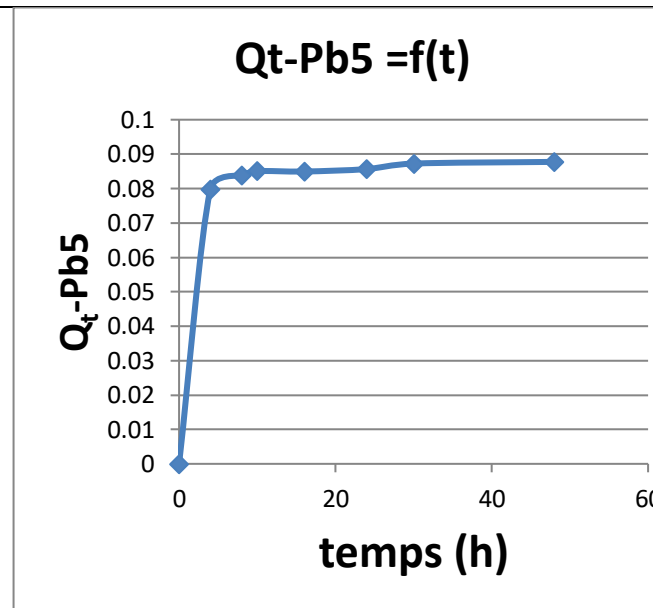


Figure C-1-24 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 5 mois à un temps t

<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Cd6} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-25</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Cd6}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.033</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.038</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.039</td></tr> <tr><td>45</td><td>0.039</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Cd6}$	0	0	2	0.025	4	0.033	6	0.038	8	0.039	10	0.039	15	0.039	20	0.039	25	0.039	30	0.039	45	0.039	<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Ni6} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-26</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Ni6}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.038</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.044</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.048</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.050</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.051</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.051</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.051</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.051</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.051</td></tr> <tr><td>45</td><td>0.052</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Ni6}$	0	0	2	0.038	4	0.044	6	0.048	8	0.050	10	0.051	15	0.051	20	0.051	25	0.051	30	0.051	45	0.052
temps (h)	$Q_t\text{-Cd6}$																																																
0	0																																																
2	0.025																																																
4	0.033																																																
6	0.038																																																
8	0.039																																																
10	0.039																																																
15	0.039																																																
20	0.039																																																
25	0.039																																																
30	0.039																																																
45	0.039																																																
temps (h)	$Q_t\text{-Ni6}$																																																
0	0																																																
2	0.038																																																
4	0.044																																																
6	0.048																																																
8	0.050																																																
10	0.051																																																
15	0.051																																																
20	0.051																																																
25	0.051																																																
30	0.051																																																
45	0.052																																																
<p>Figure C-1-25 : la quantité de cadmium adsorbée sur le PVC vieilli 6 mois à un temps t</p>	<p>Figure C-1-26 : la quantité de Nickel adsorbée sur le PVC vieilli 6 mois à un temps t</p>																																																
<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Zn6} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-27</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Zn6}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.056</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.058</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.062</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.064</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.065</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.065</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.065</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.065</td></tr> <tr><td>45</td><td>0.066</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Zn6}$	0	0	2	0.056	4	0.058	6	0.062	8	0.064	10	0.065	15	0.065	20	0.065	25	0.065	45	0.066	<p style="text-align: center;">$Q_t\text{-Pb6} = f(t)$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-28</caption> <thead> <tr> <th>temps (h)</th> <th>$Q_t\text{-Pb6}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.092</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.094</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.096</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.098</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.099</td></tr> <tr><td>45</td><td>0.099</td></tr> </tbody> </table>	temps (h)	$Q_t\text{-Pb6}$	0	0	2	0.092	4	0.094	6	0.096	8	0.098	10	0.099	15	0.099	20	0.099	25	0.099	30	0.099	45	0.099		
temps (h)	$Q_t\text{-Zn6}$																																																
0	0																																																
2	0.056																																																
4	0.058																																																
6	0.062																																																
8	0.064																																																
10	0.065																																																
15	0.065																																																
20	0.065																																																
25	0.065																																																
45	0.066																																																
temps (h)	$Q_t\text{-Pb6}$																																																
0	0																																																
2	0.092																																																
4	0.094																																																
6	0.096																																																
8	0.098																																																
10	0.099																																																
15	0.099																																																
20	0.099																																																
25	0.099																																																
30	0.099																																																
45	0.099																																																
<p>Figure C-1-27 : la quantité de Zinc adsorbée sur le PVC vieilli 6 mois à un temps t</p>	<p>Figure C-1-28 : la quantité de Plomb adsorbée sur le PVC vieilli 6 mois à un temps t</p>																																																

Les résultats des isothermes d'adsorption

<p>$Q_a\text{-Cd0} = f(C_e\text{-Cd0})$</p>	<p>$Q_a\text{-Ni0} = f(C_e\text{-Ni0})$</p>
<p>Figure 29 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC brut en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure 30 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC brut en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>
<p>$Q_a\text{-Zn0} = f(C_e\text{-Zn0})$</p>	<p>$Q_a\text{-Pb0} = f(C_e\text{-Pb0})$</p>
<p>Figure C-1-31 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC brut en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-32 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC brut en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>

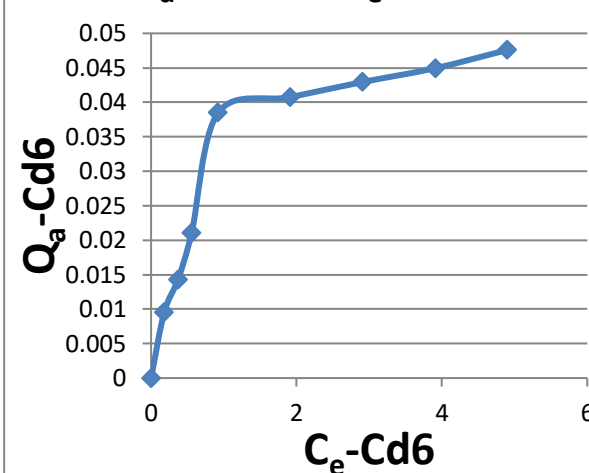
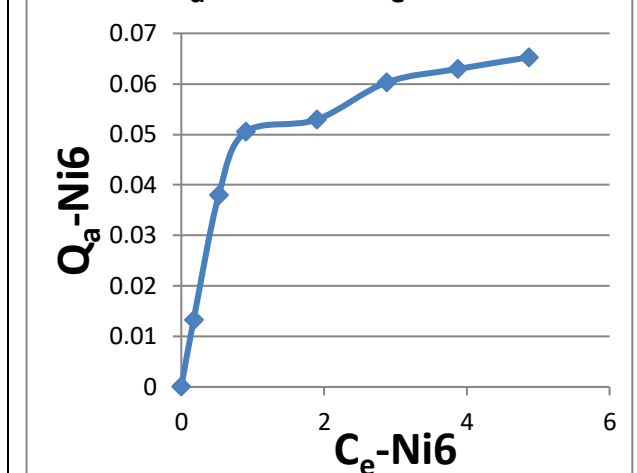
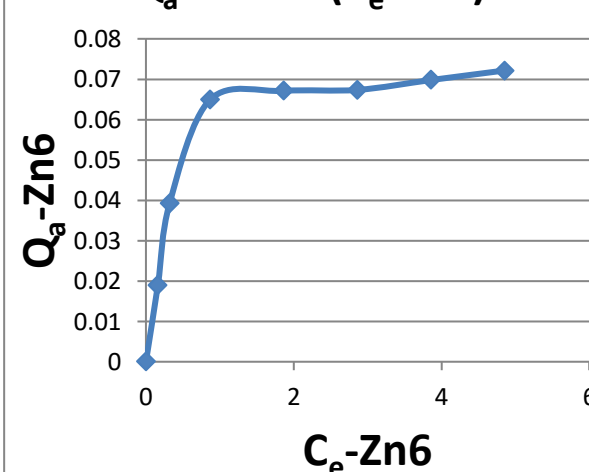
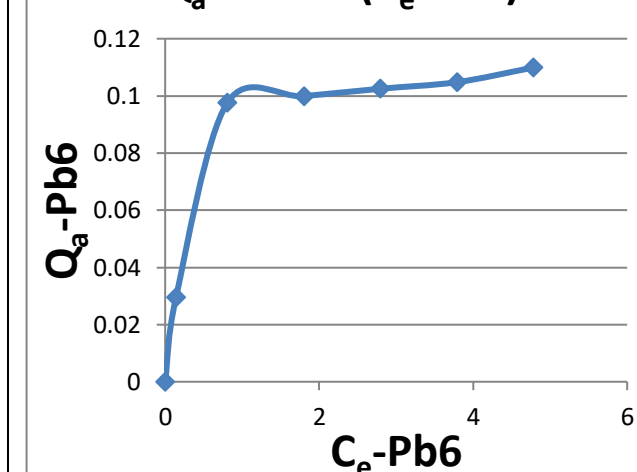
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd1} = f(C_e\text{-Cd1})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure 33</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Cd1}$</th> <th>$Q_a\text{-Cd1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.001</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.005</td></tr> <tr><td>1</td><td>0.0078</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.008</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.009</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.009</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.0092</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Cd1}$	$Q_a\text{-Cd1}$	0	0	0.2	0.001	0.5	0.005	1	0.0078	2	0.008	3	0.009	4	0.009	5	0.0092	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni1} = f(C_e\text{-Ni1})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure 34</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Ni1}$</th> <th>$Q_a\text{-Ni1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.004</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.012</td></tr> <tr><td>1</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.025</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Ni1}$	$Q_a\text{-Ni1}$	0	0	0.2	0.004	0.5	0.012	1	0.02	2	0.02	3	0.02	4	0.025	5	0.025
$C_e\text{-Cd1}$	$Q_a\text{-Cd1}$																																				
0	0																																				
0.2	0.001																																				
0.5	0.005																																				
1	0.0078																																				
2	0.008																																				
3	0.009																																				
4	0.009																																				
5	0.0092																																				
$C_e\text{-Ni1}$	$Q_a\text{-Ni1}$																																				
0	0																																				
0.2	0.004																																				
0.5	0.012																																				
1	0.02																																				
2	0.02																																				
3	0.02																																				
4	0.025																																				
5	0.025																																				
<p>Figure 33 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 1 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure 34 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC vieilli 1 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>																																				
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn1} = f(C_e\text{-Zn1})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-35</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Zn1}$</th> <th>$Q_a\text{-Zn1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.008</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.035</td></tr> <tr><td>1</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.048</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.048</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Zn1}$	$Q_a\text{-Zn1}$	0	0	0.2	0.008	0.5	0.035	1	0.045	2	0.045	3	0.045	4	0.048	5	0.048	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb1} = f(C_e\text{-Pb1})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-36</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Pb1}$</th> <th>$Q_a\text{-Pb1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.028</td></tr> <tr><td>1</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.07</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Pb1}$	$Q_a\text{-Pb1}$	0	0	0.2	0.01	0.5	0.028	1	0.07	2	0.07	3	0.07	4	0.07	5	0.07
$C_e\text{-Zn1}$	$Q_a\text{-Zn1}$																																				
0	0																																				
0.2	0.008																																				
0.5	0.035																																				
1	0.045																																				
2	0.045																																				
3	0.045																																				
4	0.048																																				
5	0.048																																				
$C_e\text{-Pb1}$	$Q_a\text{-Pb1}$																																				
0	0																																				
0.2	0.01																																				
0.5	0.028																																				
1	0.07																																				
2	0.07																																				
3	0.07																																				
4	0.07																																				
5	0.07																																				
<p>Figure C-1-35 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC vieilli 1 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-36 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC vieilli 1 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>																																				

<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd2} = f(C_e\text{-Cd2})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-37</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Cd2}$</th> <th>$Q_a\text{-Cd2}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.004</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.006</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.010</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.015</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.015</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.015</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.016</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.017</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Cd2}$	$Q_a\text{-Cd2}$	0	0	0.2	0.004	0.4	0.006	0.6	0.010	0.8	0.015	1.0	0.015	2.0	0.015	3.0	0.016	4.0	0.017	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni2} = f(C_e\text{-Ni2})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-38</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Ni2}$</th> <th>$Q_a\text{-Ni2}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.005</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.010</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.020</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.029</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.029</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.029</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.030</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.031</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>0.032</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Ni2}$	$Q_a\text{-Ni2}$	0	0	0.2	0.005	0.4	0.010	0.6	0.020	0.8	0.029	1.0	0.029	2.0	0.029	3.0	0.030	4.0	0.031	5.0	0.032
$C_e\text{-Cd2}$	$Q_a\text{-Cd2}$																																										
0	0																																										
0.2	0.004																																										
0.4	0.006																																										
0.6	0.010																																										
0.8	0.015																																										
1.0	0.015																																										
2.0	0.015																																										
3.0	0.016																																										
4.0	0.017																																										
$C_e\text{-Ni2}$	$Q_a\text{-Ni2}$																																										
0	0																																										
0.2	0.005																																										
0.4	0.010																																										
0.6	0.020																																										
0.8	0.029																																										
1.0	0.029																																										
2.0	0.029																																										
3.0	0.030																																										
4.0	0.031																																										
5.0	0.032																																										
<p>Figure C-1-37 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 2 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-38 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC vieilli 2 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>																																										
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn2} = f(C_e\text{-Zn2})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-39</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Zn2}$</th> <th>$Q_a\text{-Zn2}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.010</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.012</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.014</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.045</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.046</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Zn2}$	$Q_a\text{-Zn2}$	0	0	0.2	0.010	0.4	0.012	0.6	0.014	0.8	0.025	1.0	0.045	2.0	0.045	3.0	0.046	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb2} = f(C_e\text{-Pb2})$</p> <table border="1"> <caption>Data for Figure C-1-40</caption> <thead> <tr> <th>$C_e\text{-Pb2}$</th> <th>$Q_a\text{-Pb2}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.010</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.015</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.020</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>0.032</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>0.075</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>0.075</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>0.077</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>0.078</td></tr> <tr><td>5.0</td><td>0.080</td></tr> </tbody> </table>	$C_e\text{-Pb2}$	$Q_a\text{-Pb2}$	0	0	0.2	0.010	0.4	0.015	0.6	0.020	0.8	0.032	1.0	0.075	2.0	0.075	3.0	0.077	4.0	0.078	5.0	0.080		
$C_e\text{-Zn2}$	$Q_a\text{-Zn2}$																																										
0	0																																										
0.2	0.010																																										
0.4	0.012																																										
0.6	0.014																																										
0.8	0.025																																										
1.0	0.045																																										
2.0	0.045																																										
3.0	0.046																																										
$C_e\text{-Pb2}$	$Q_a\text{-Pb2}$																																										
0	0																																										
0.2	0.010																																										
0.4	0.015																																										
0.6	0.020																																										
0.8	0.032																																										
1.0	0.075																																										
2.0	0.075																																										
3.0	0.077																																										
4.0	0.078																																										
5.0	0.080																																										
<p>Figure C-1-39 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC vieilli 2 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-40 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC vieilli 2 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>																																										

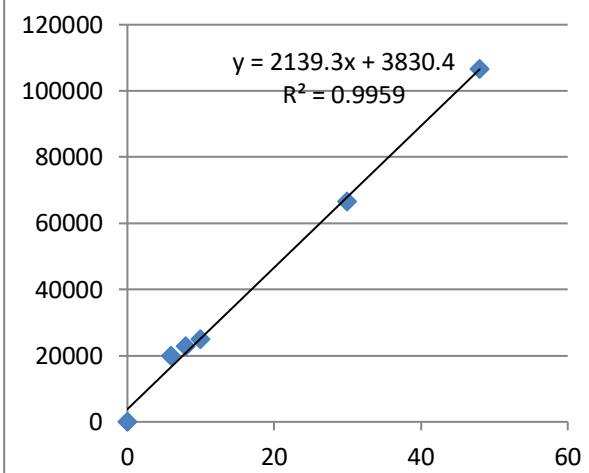
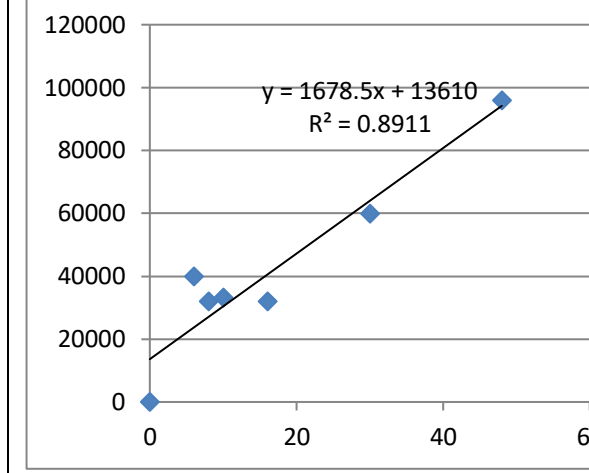
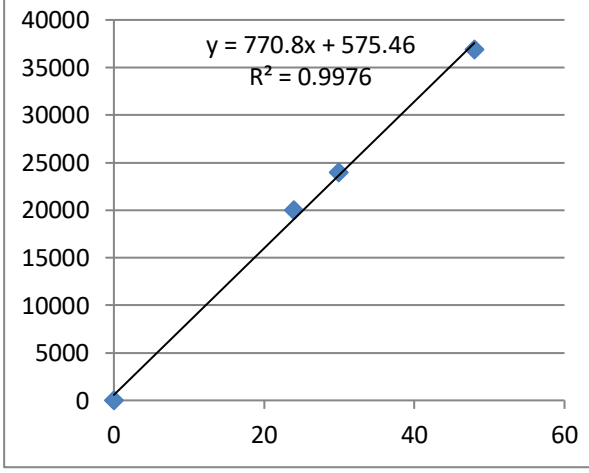
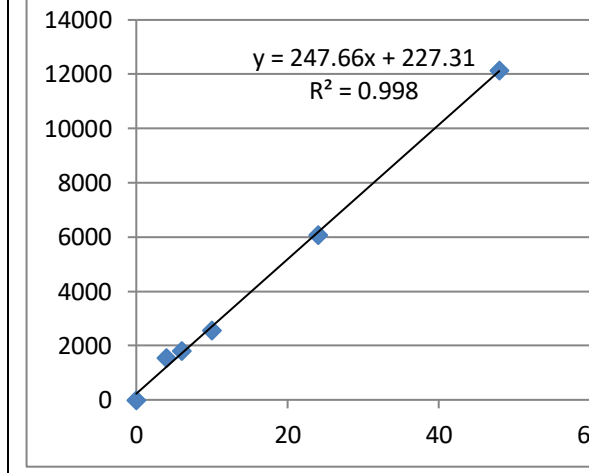
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd3} = f(C_e\text{-Cd3})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni3} = f(C_e\text{-Ni3})$</p>
<p>Figure C-1-41 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 3 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-42 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 3 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn3} = f(C_e\text{-Zn3})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb3} = f(C_e\text{-Pb3})$</p>
<p>Figure C-1-43 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 3 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-44 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 3 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>

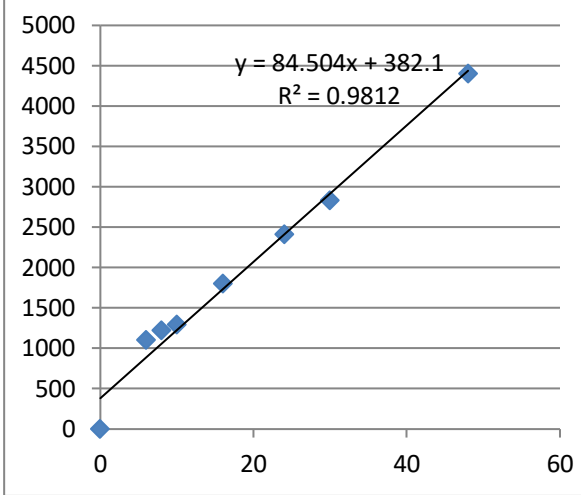
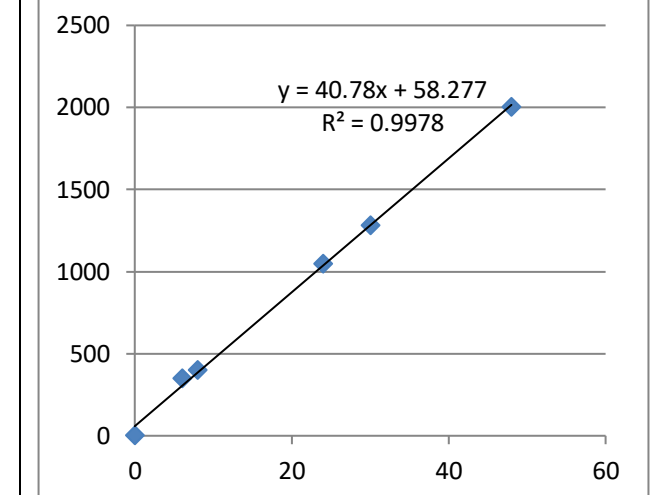
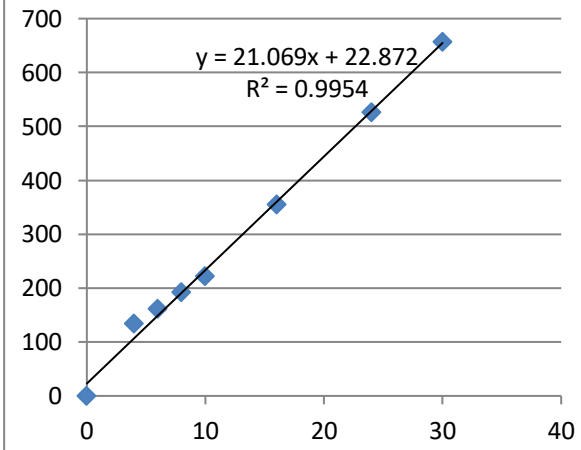
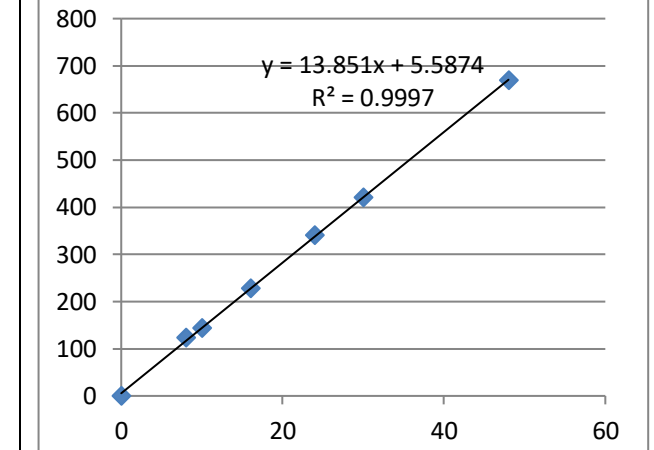
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd4} = f(C_e\text{-Cd4})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni4} = f(C_e\text{-Ni4})$</p>
<p>Figure C-1-45 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 4 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-46 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC vieilli 4 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn4} = f(C_e\text{-Zn4})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb4} = f(C_e\text{-Pb4})$</p>
<p>Figure C-1-47 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC vieilli 4 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-48 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC vieilli 4 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>

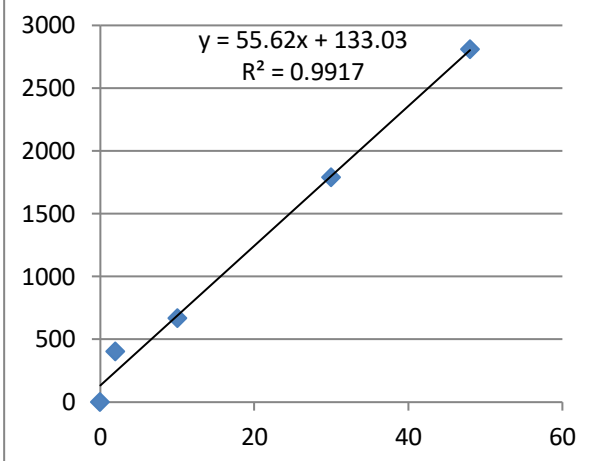
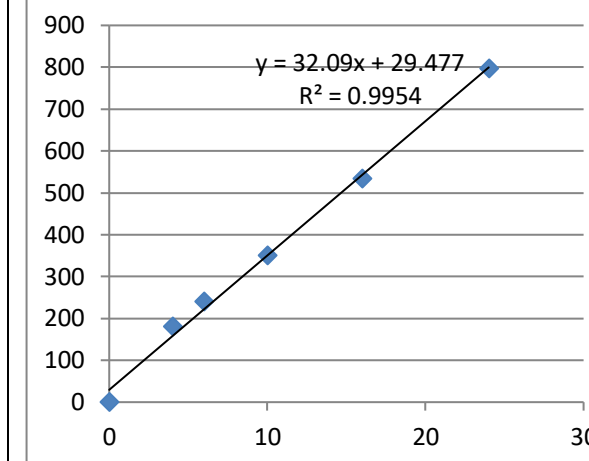
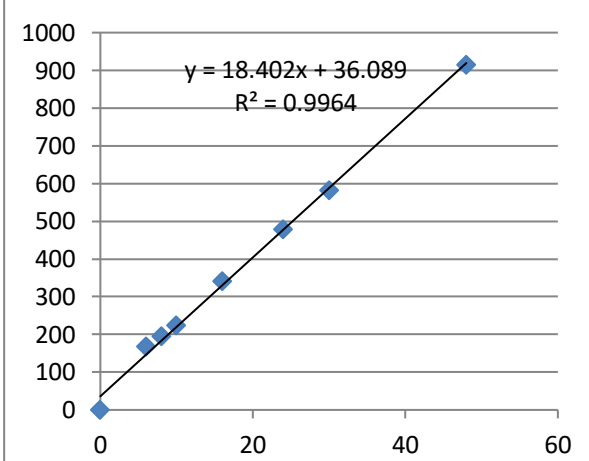
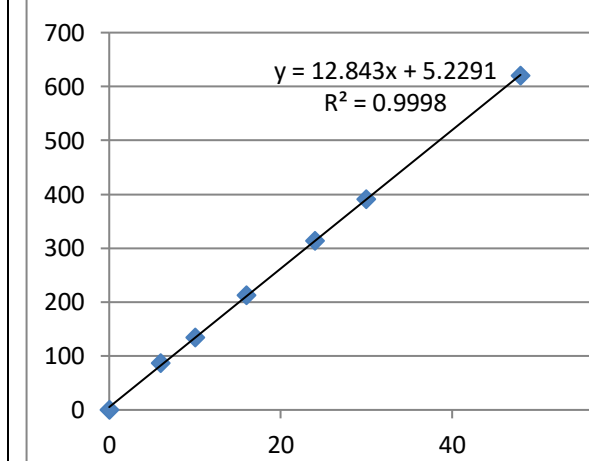
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd5} = f(C_e\text{-Cd5})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni5} = f(C_e\text{-Ni5})$</p>
<p>Figure C-1-49 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 5 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-50 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC vieilli 5 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn5} = f(C_e\text{-Zn5})$</p>	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb5} = f(C_e\text{-Pb5})$</p>
<p>Figure C-1-51 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC vieilli 5 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-52 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC vieilli 5 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$g ; $t=48$h).</p>

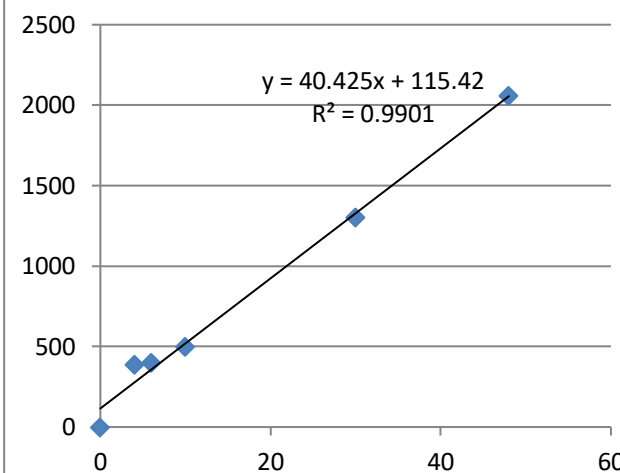
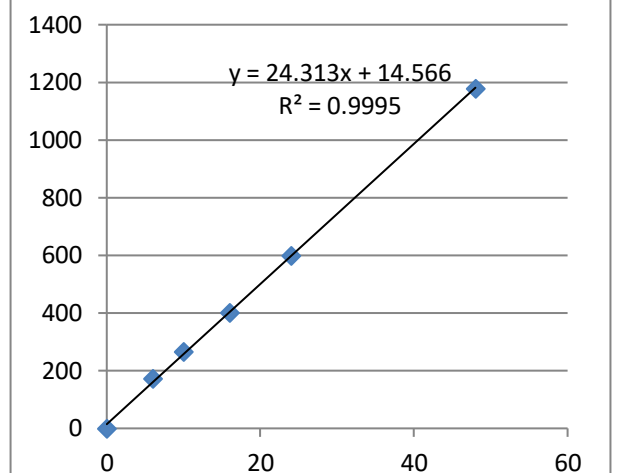
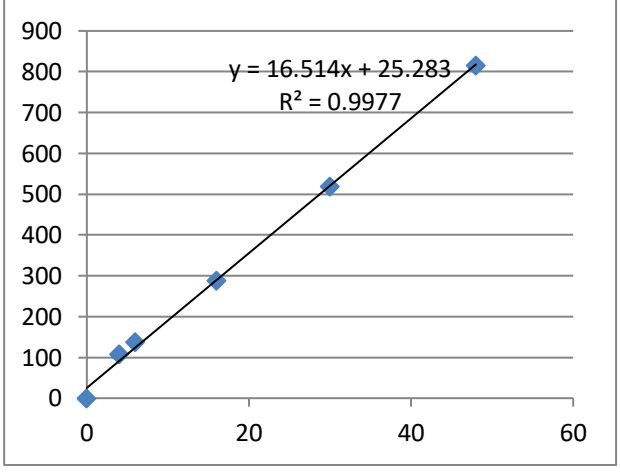
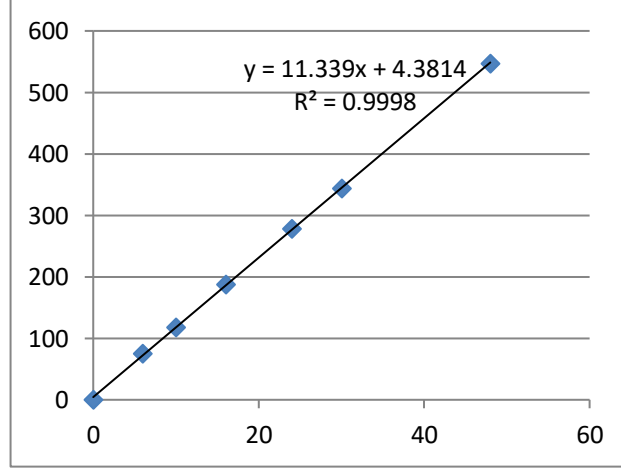
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Cd6} = f(C_e\text{-Cd6})$</p> 	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Ni6} = f(C_e\text{-Ni6})$</p> 
<p>Figure C-1-53 : isotherme d'adsorption de Cadmium sur le PVC vieilli 6 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-54 : isotherme d'adsorption de Nickel sur le PVC vieilli 6 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>
<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Zn6} = f(C_e\text{-Zn6})$</p> 	<p style="text-align: center;">$Q_a\text{-Pb6} = f(C_e\text{-Pb6})$</p> 
<p>Figure C-1-55 : isotherme d'adsorption de Zinc sur le PVC vieilli 6 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>	<p>Figure C-1-56 : isotherme d'adsorption de Plomb sur le PVC vieilli 6 mois en système simple ($C_0=0.2$ à 5 mg/l ; $m_a=0.1$ g ; $t=48$h).</p>

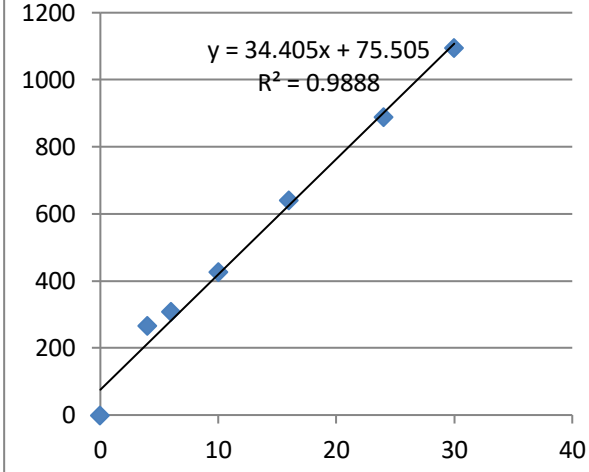
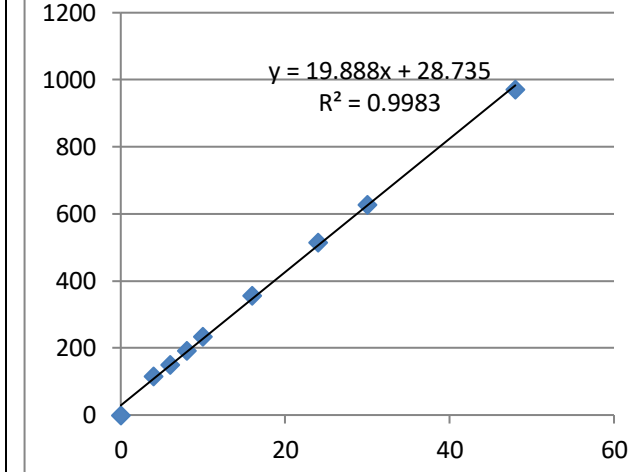
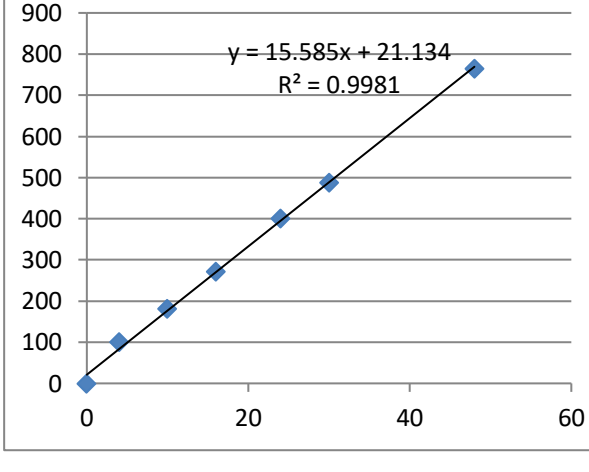
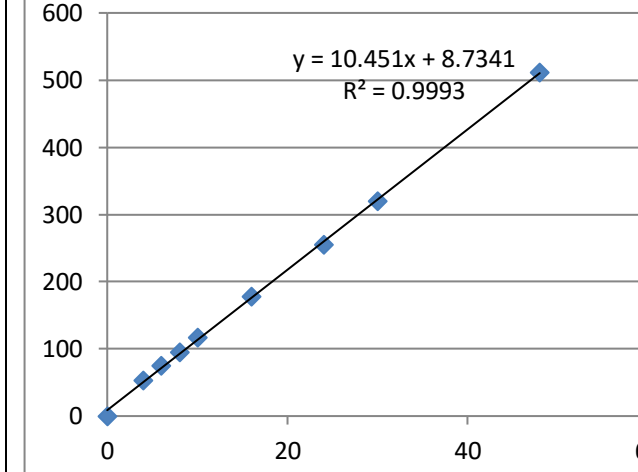
C-2 Les résultats de la modélisation de la cinétique et des isothermes

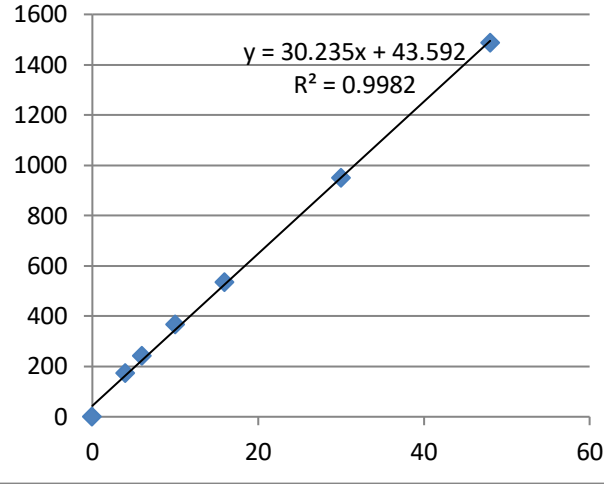
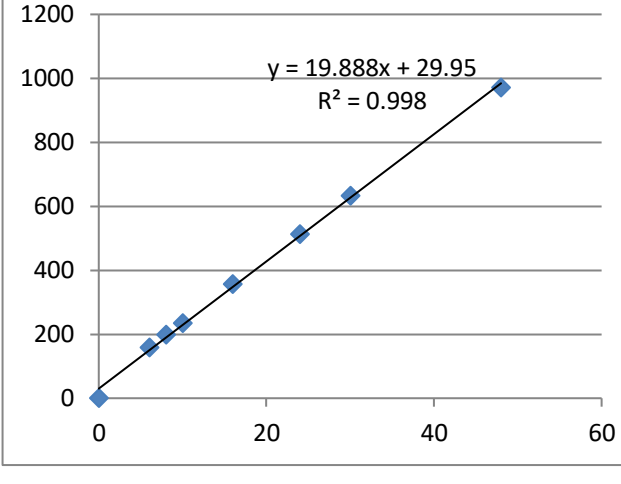
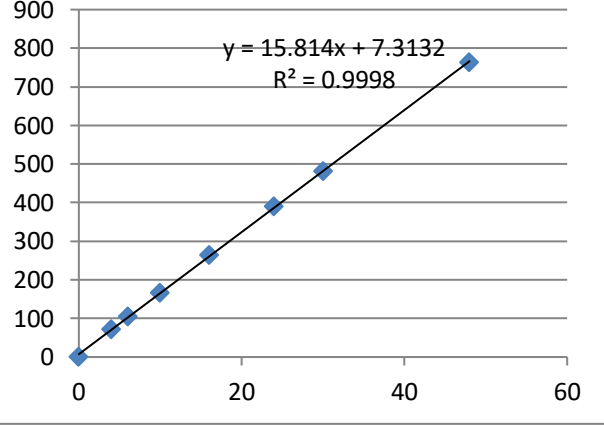
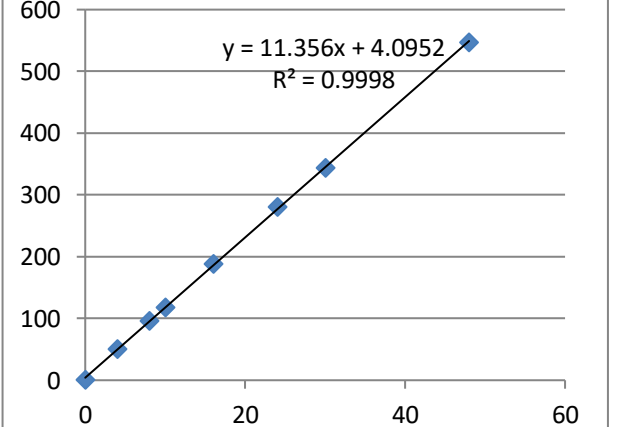
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd0</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni0</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'adsorption de cd en modèle simple PVC0 R²=0.99 ; t=48h</p>	<p>Figure C-2-2:cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC0 R²=0.89 ; t=48h</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn0</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb0</p> 
<p>Figure C-2-3: cinétique d'adsorption de Zn en modèle simple PVC0 R²=0.89 ; t=48h</p>	<p>Figure C-2-4:cinétique d'adsorption de Pben modèle simple PVC0 R²=0.89 ; t=48h</p>

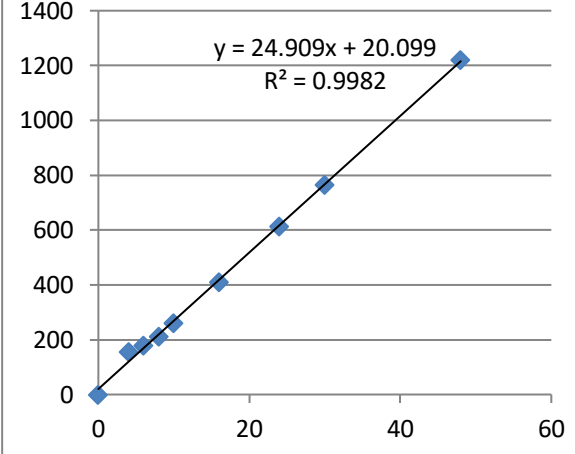
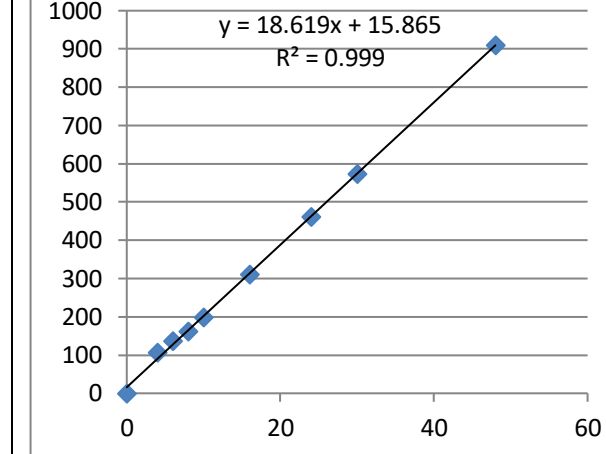
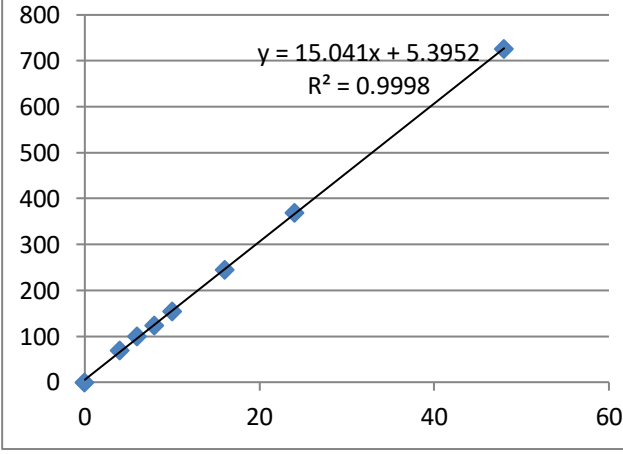
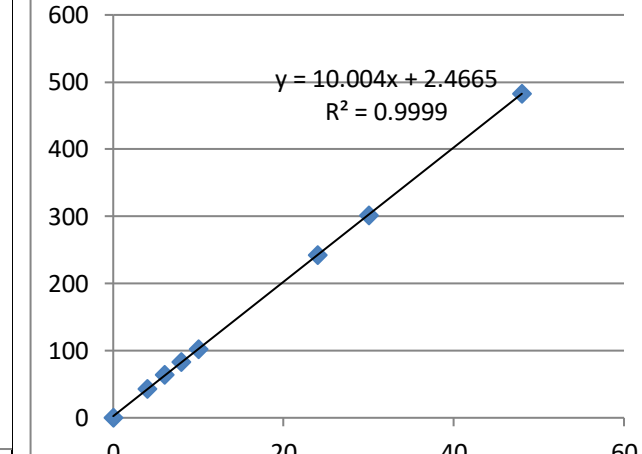
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd1</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni1</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'adsorption de Cd en modèle simple PVC1 $R^2=0.9812$; $t=48h$</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC1 $R^2=0.9979$; $t=48h$</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn1</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb1</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Zn en modèle simple PVC1 $R^2=0.9$; $t=48h$</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Pb en modèle simple PVC1 $R^2=0.9$; $t=48h$</p>

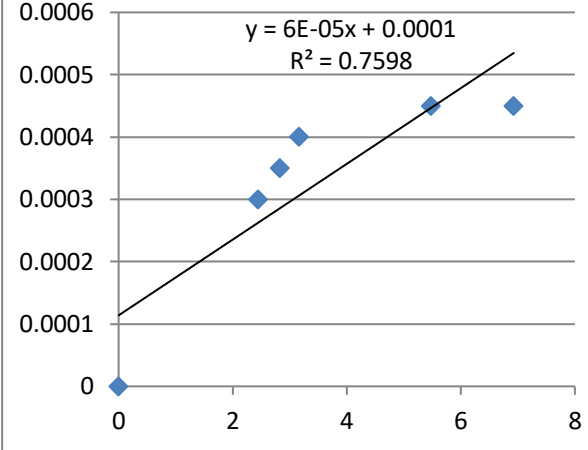
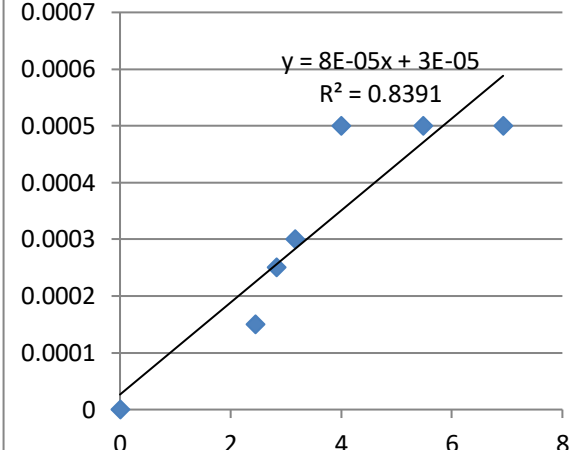
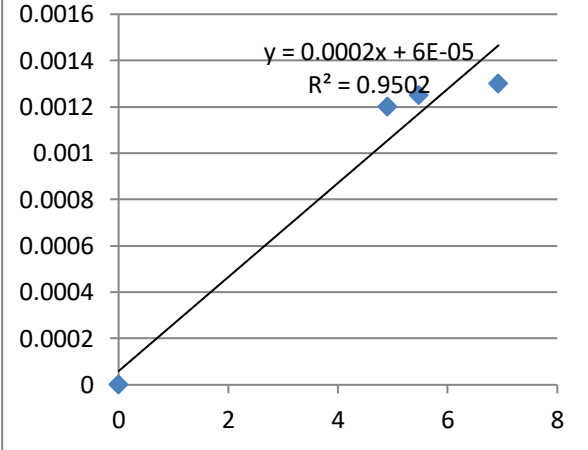
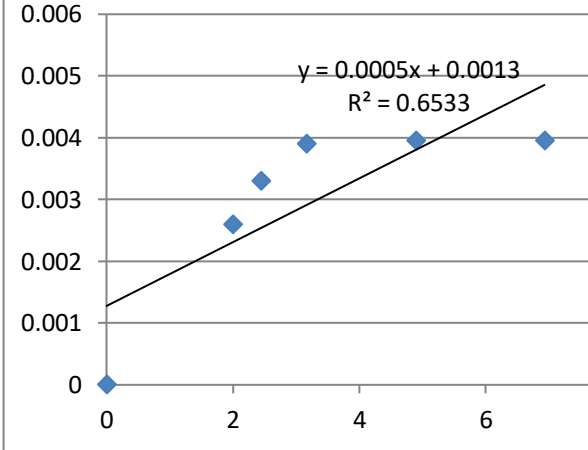
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 55.62x + 133.03$ $R^2 = 0.9917$</p>	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 32.09x + 29.477$ $R^2 = 0.9954$</p>
<p>Figure C-2-1: cinétique d'adsorption de Cd en modèle simple PVC2 $R^2=0.9917$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC2 $R^2=0.99$; t=48h</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 18.402x + 36.089$ $R^2 = 0.9964$</p>	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 12.843x + 5.2291$ $R^2 = 0.9998$</p>
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC2 $R^2=0.99$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC2 $R^2=0.99$; t=48h</p>

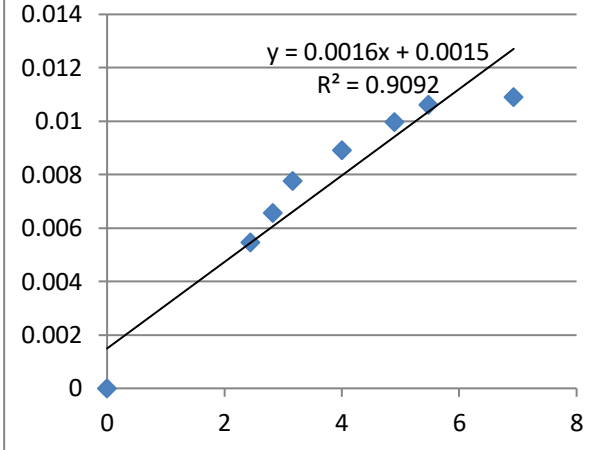
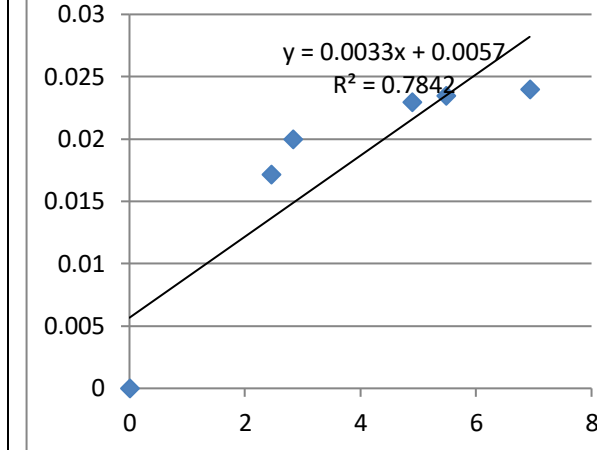
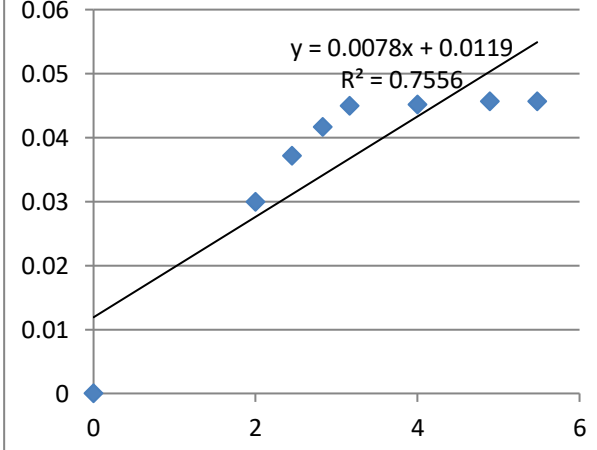
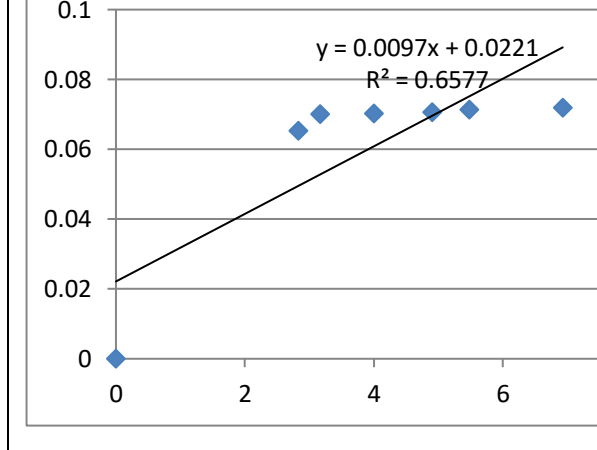
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd3</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni3</p> 
<p>Figure C-2-1 :1 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC3 $R^2=0.9$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC3 $R^2=0.99$; t=48h</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn3</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb3</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Zn en modèle simple PVC 3 $R^2=0.99$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC 3 $R^2=0.99$; t=48h</p>

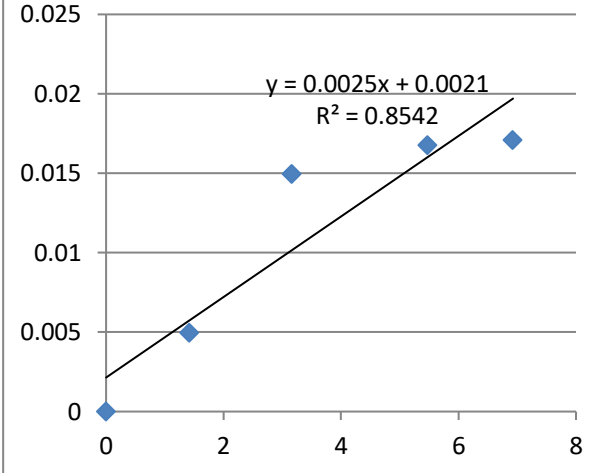
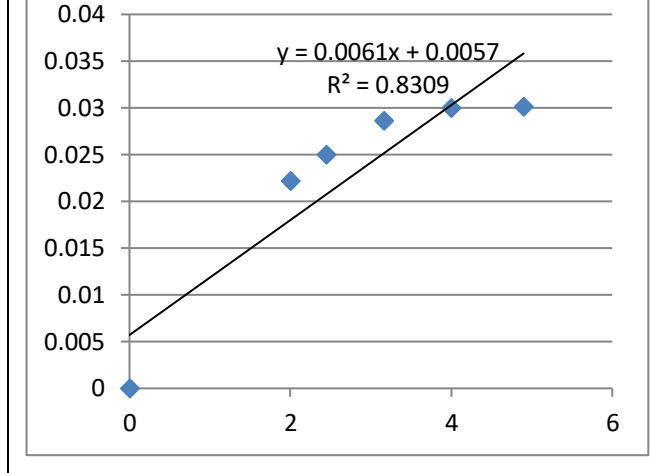
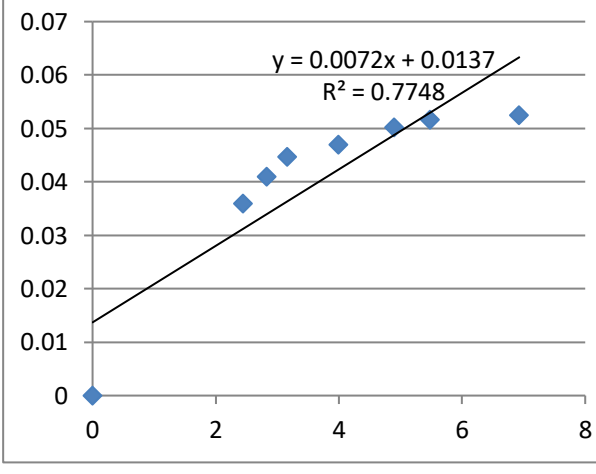
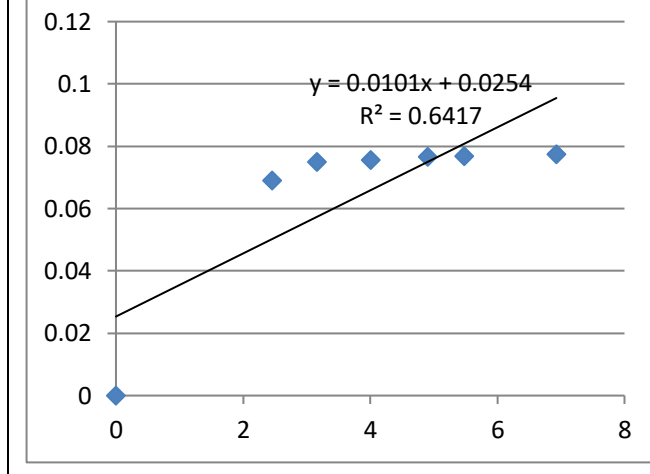
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd4</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni4</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC4 $R^2=0.89$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC4 $R^2=0.9$; t=48h</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn4</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb4</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC4 $R^2=0.89$; t=48h</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC4 $R^2=0.89$; t=48h</p>

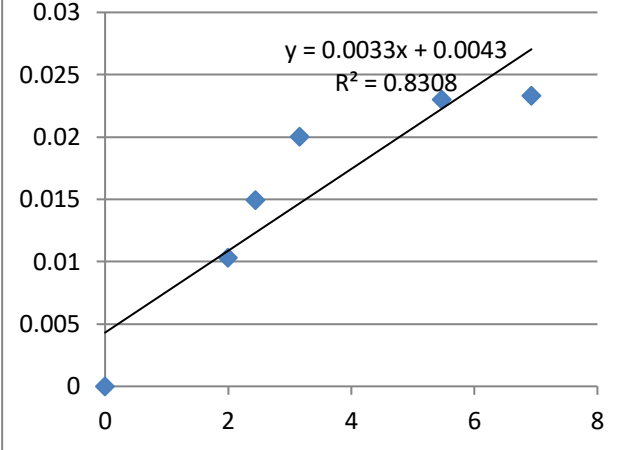
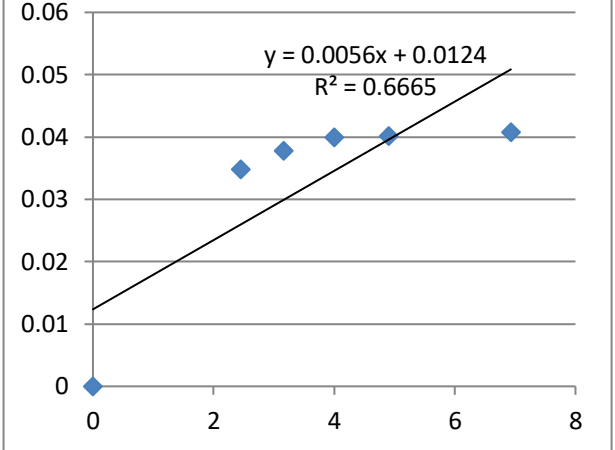
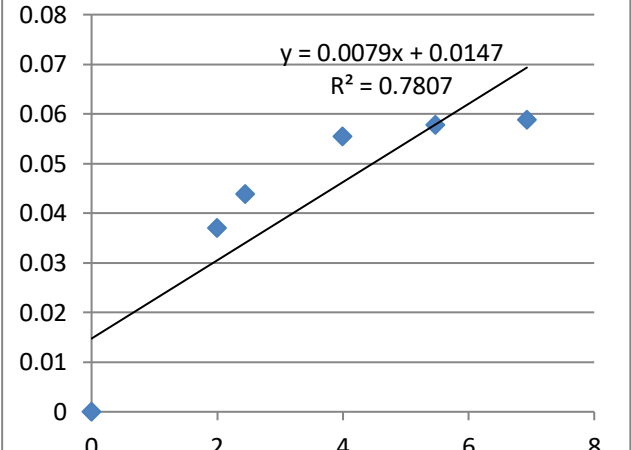
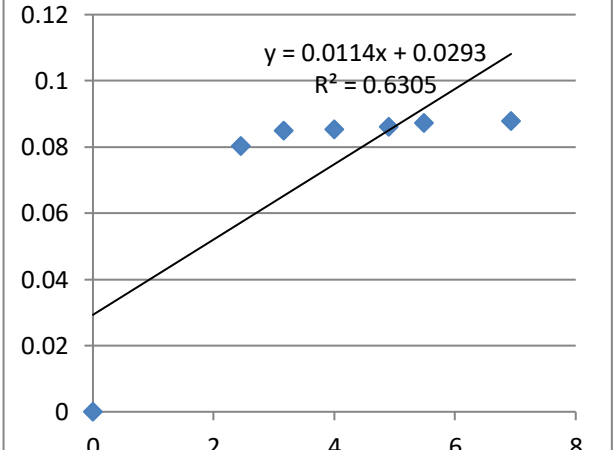
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd5</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni5</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'adsorption de Cd en modèle simple $R^2=0.99$ PVC5 $R^2=0.89$; $t=48h$</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC5 $R^2=0.89$; $t=48h$</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn5</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb5</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Zn en modèle simple PVC5 $R^2=0.89$; $t=48h$</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Pb en modèle simple PVC5 $R^2=0.89$; $t=48h$</p>

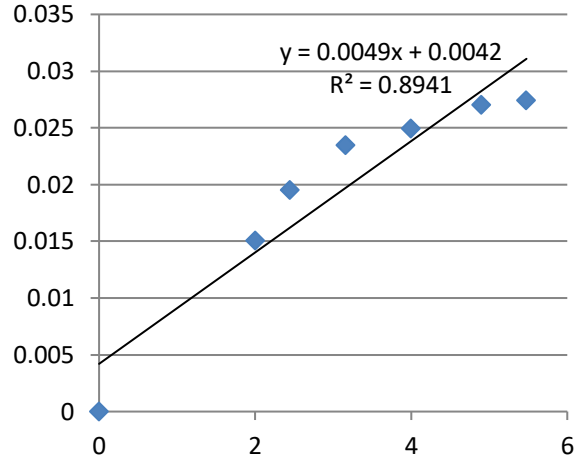
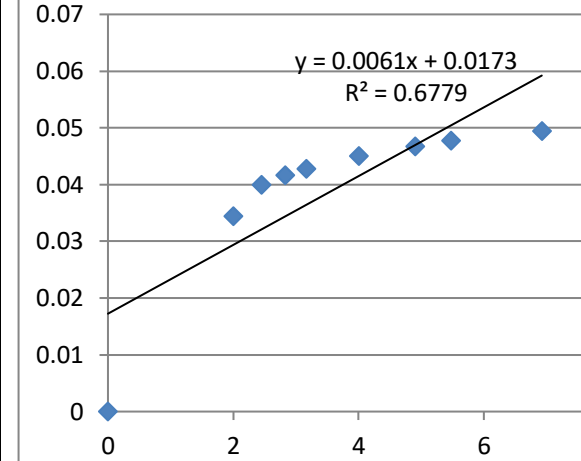
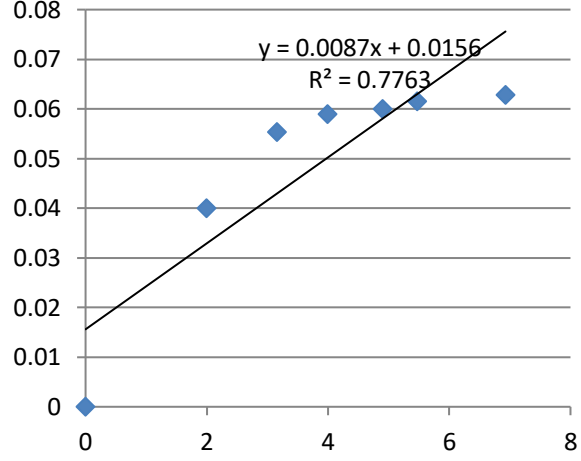
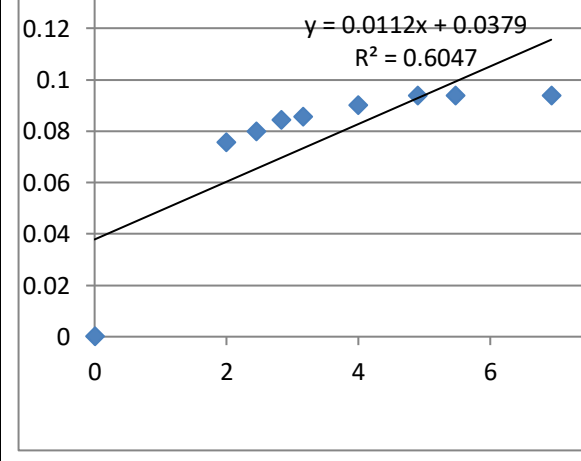
<p style="text-align: center;">t/Qt-Cd6</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Ni6</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'adsorption de Cd en modèle simple PVC6 R2=0.89 ; t=48h</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'adsorption de Ni en modèle simple PVC6 R2=0.89 ; t=48h</p>
<p style="text-align: center;">t/Qt-Zn6</p> 	<p style="text-align: center;">t/Qt-Pb6</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'adsorption de Zn en modèle simple PVC6 R2=0.89 ; t=48h</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'adsorption de Pb en modèle simple PVC6 R2=0.99 ; t=48h</p>

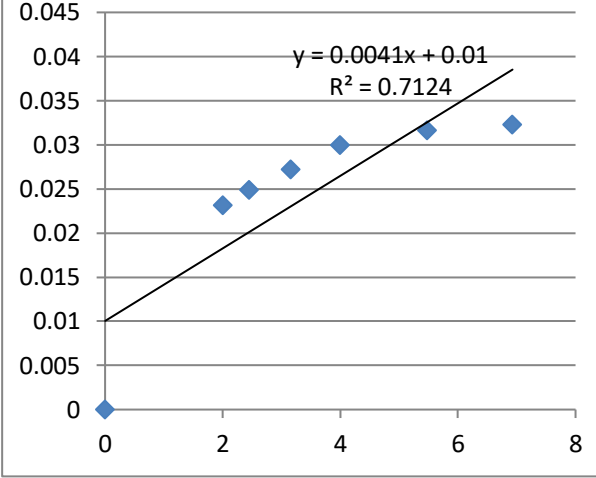
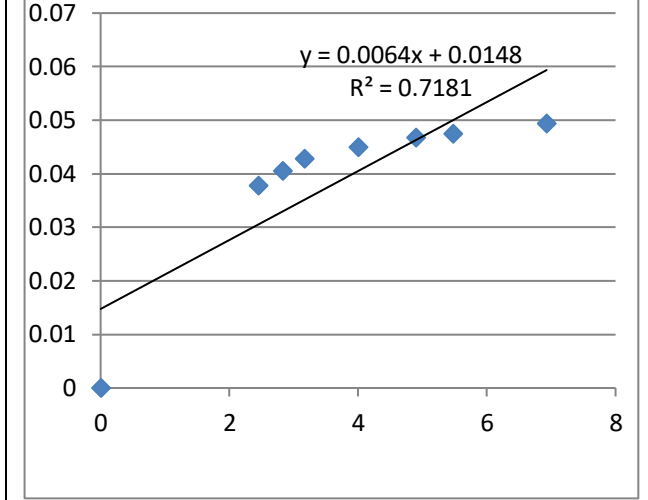
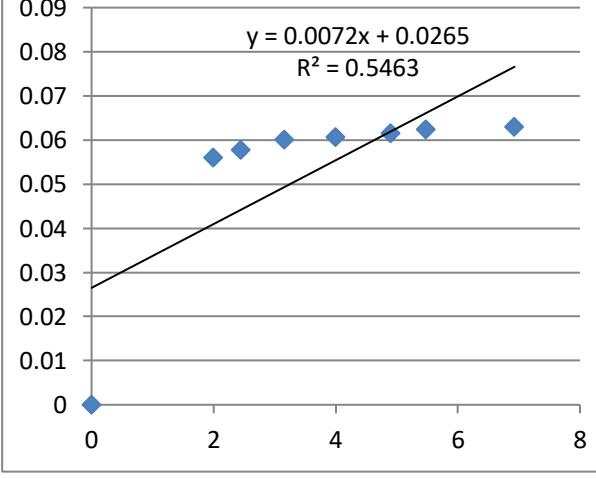
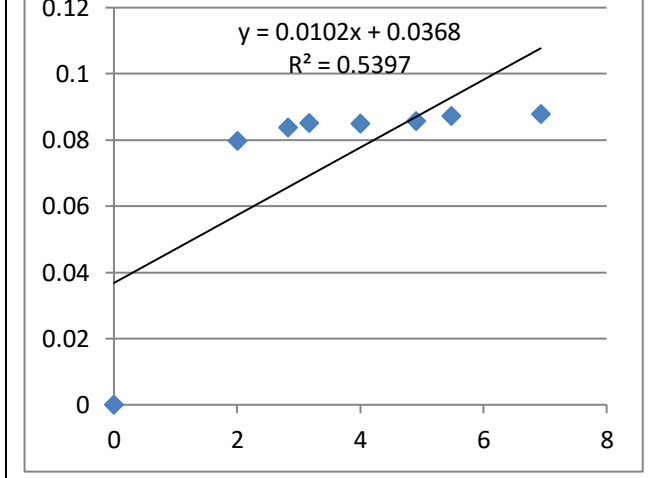
<p style="text-align: center;">Qt-Cd0</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni0</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de cd en système simple $t=t^{1/2}$ PVC0 R2=0.9942</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t^{1/2}$ PVC0 R2=0.9942</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn0</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb0</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Zn système simple $t=t^{1/2}$ PVC0 R2=0.9502</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t^{1/2}$ PVC0 R2=0.6533</p>

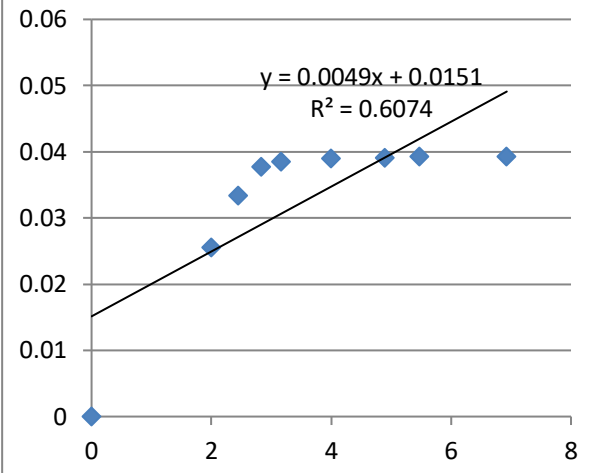
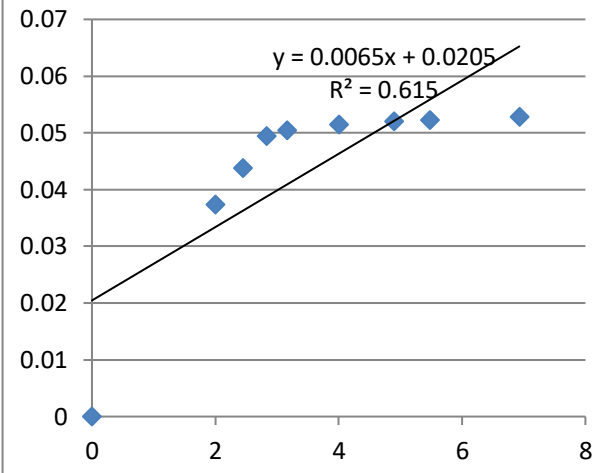
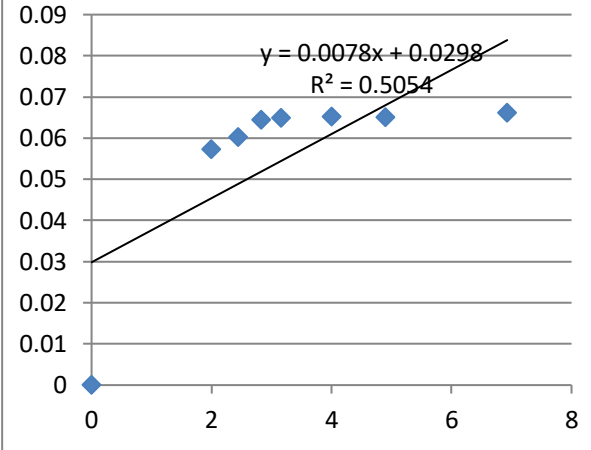
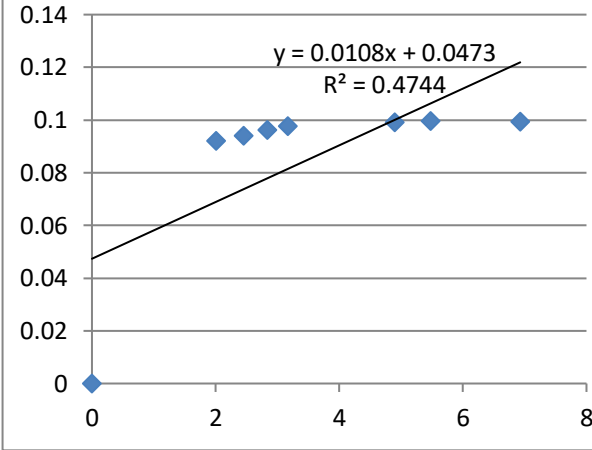
<p style="text-align: center;">Qt-Cd1</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni1</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de cd en système simple t=t/2 PVC1 R2=0.99</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple t=t/2 T=25 PVC1 R2=0.7</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn1</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb1</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple t=t/2 PVC1 R2=0.7556</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple t=t/2 PVC1 R2=0.6577</p>

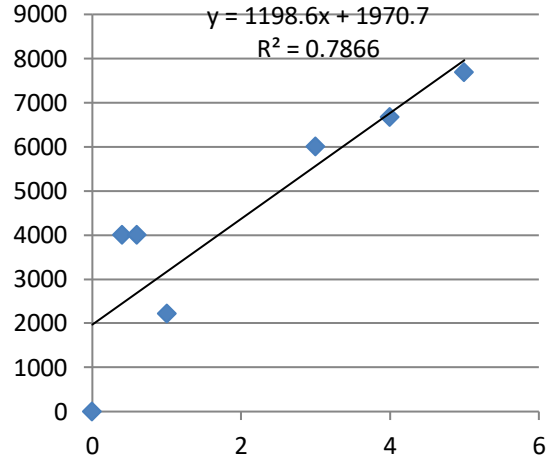
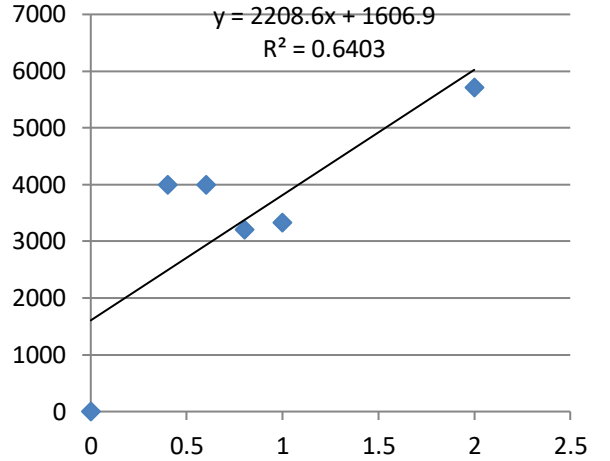
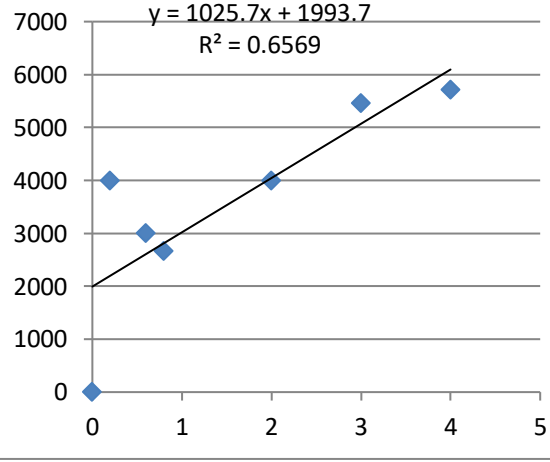
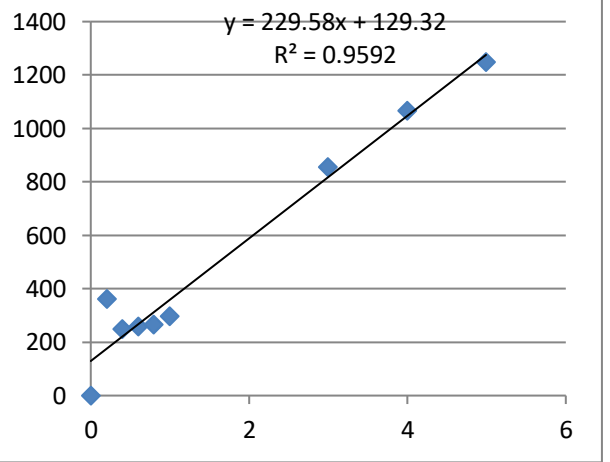
<p style="text-align: center;">Qt-Cd2</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni2</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de Cd en système simple t=t1/2 PVC2 R2=0.8542</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple t=t1/2 PVC2 R2=0.8342</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn2</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb2</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple t=t1/2 PVC2 R2=0.77</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Pb en système simple t=t1/2 PVC2 R2=0.641</p>

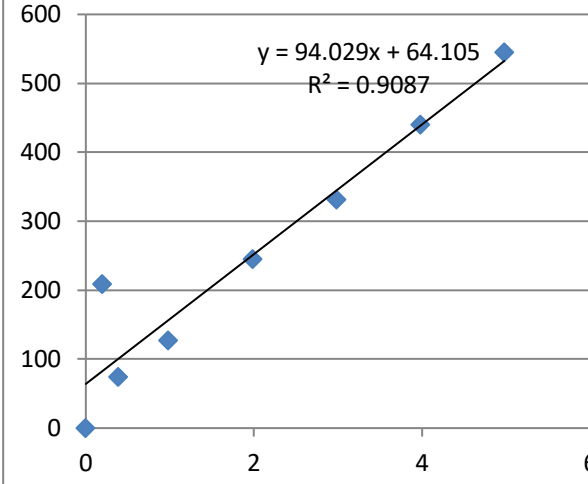
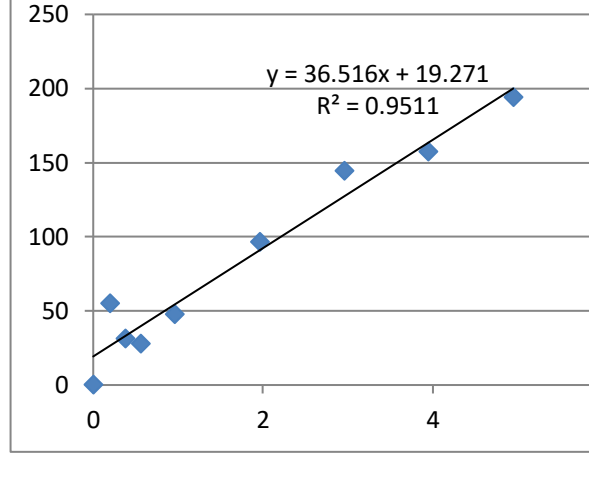
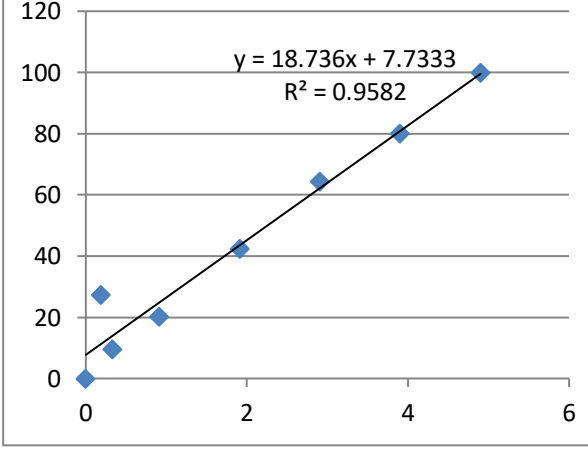
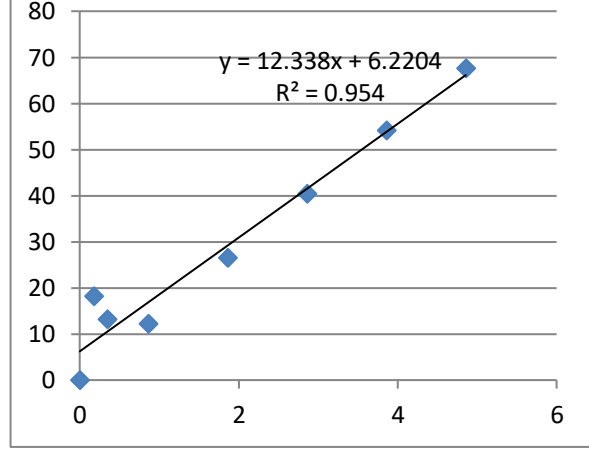
<p style="text-align: center;">Qt-Cd3</p>  <p style="text-align: center;">$y = 0.0033x + 0.0043$ $R^2 = 0.8308$</p>	<p style="text-align: center;">Qt-Ni3</p>  <p style="text-align: center;">$y = 0.0056x + 0.0124$ $R^2 = 0.6665$</p>
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de cd en système simple $t=t/2$ PVC3 R2=0.8303</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC3 R2=0.66</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn3</p>  <p style="text-align: center;">$y = 0.0079x + 0.0147$ $R^2 = 0.7807$</p>	<p style="text-align: center;">Qt-Pb3</p>  <p style="text-align: center;">$y = 0.0114x + 0.0293$ $R^2 = 0.6305$</p>
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Zn en système simple $t=t/2$ PVC3 R2=0.7807</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Pb en système simple $t=t/2$ PVC3 R2=0.9942</p>

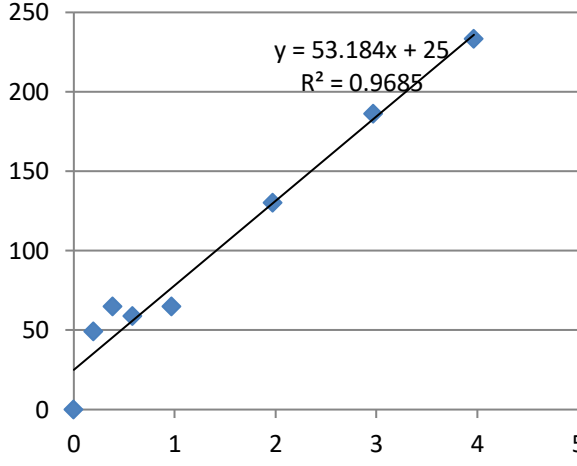
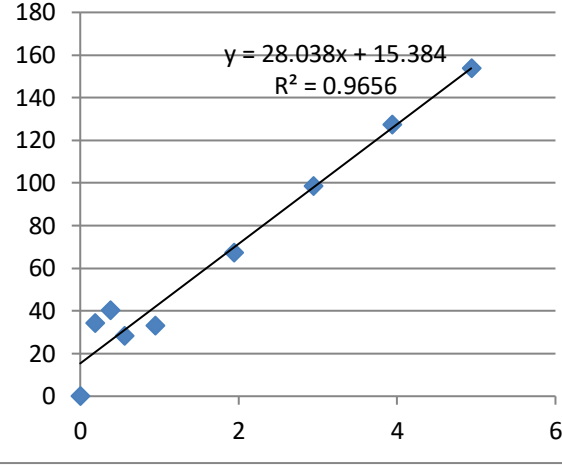
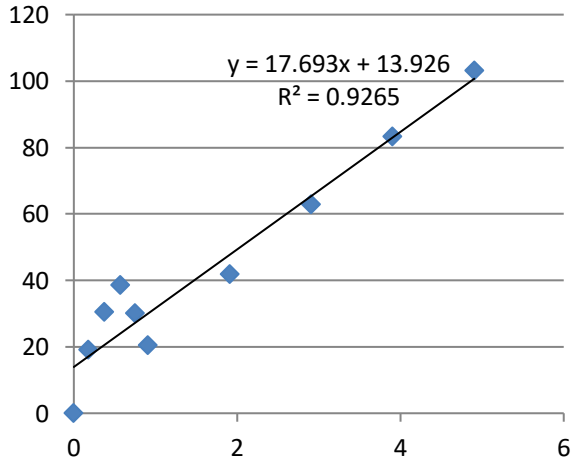
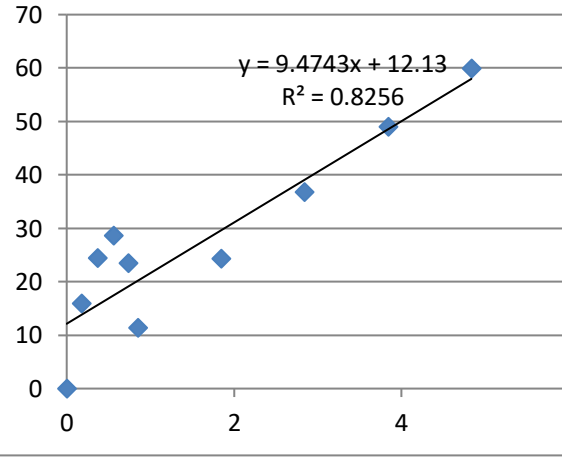
<p style="text-align: center;">Qt-Cd4</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni4</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de Cd en système simple $t=t/2$ PVC4 R2=0.8941</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC4 R2=0.6779</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn4</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb4</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Zn en système simple $t=t/2$ PVC4 R2=0.7763</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Pb en système simple $t=t/2$ PVC4 R2=0.6047</p>

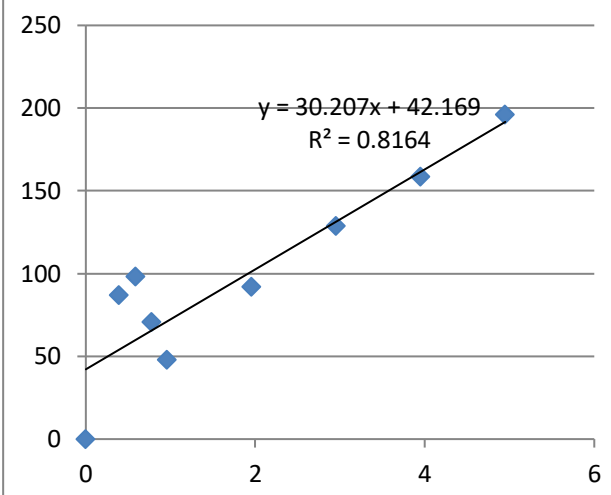
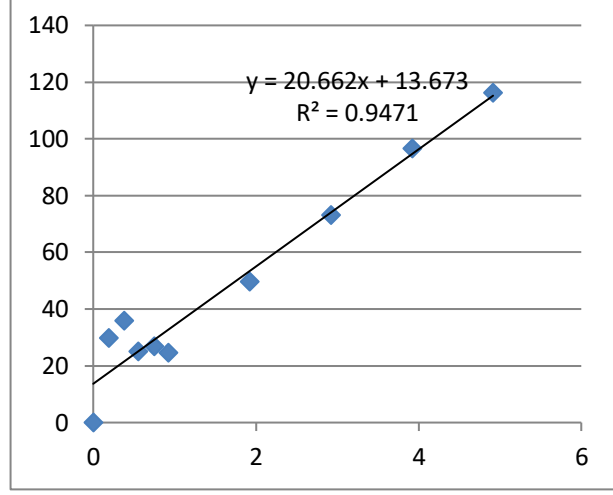
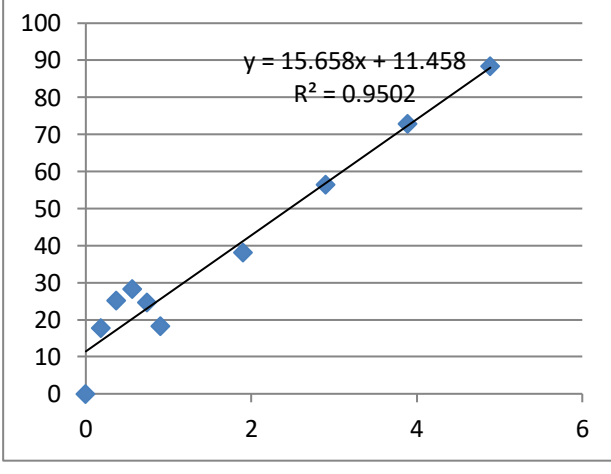
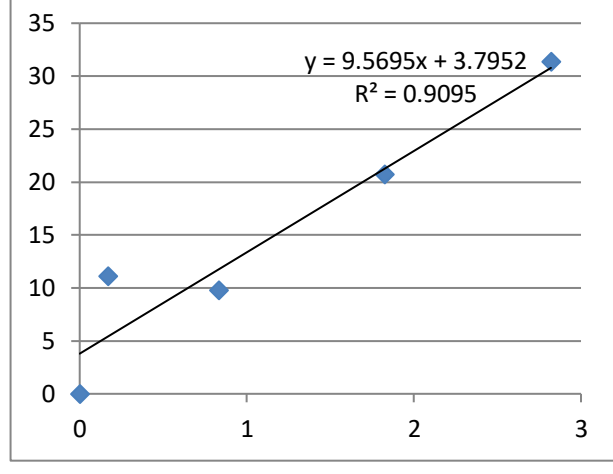
<p style="text-align: center;">Qt-Cd5</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni5</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d'Adsorption de Cd en système simple $t=t/2$ PVC5 $R^2=0.7424$</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC5 $R^2=0.7181$</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn5</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb5</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC5 $R^2=0.5643$</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC5 $R^2=0.54397$</p>

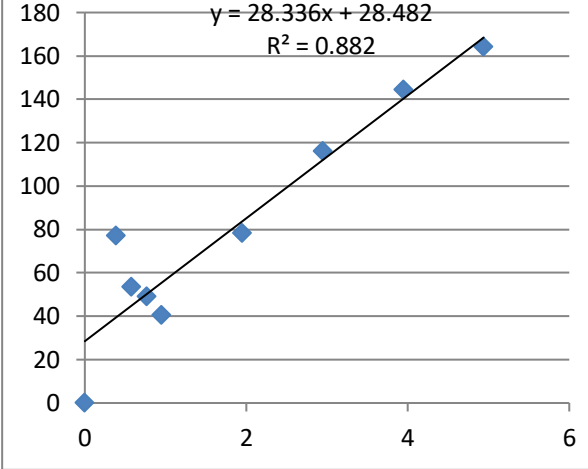
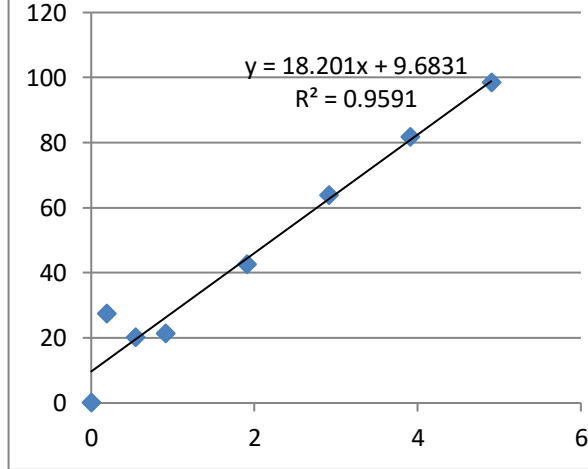
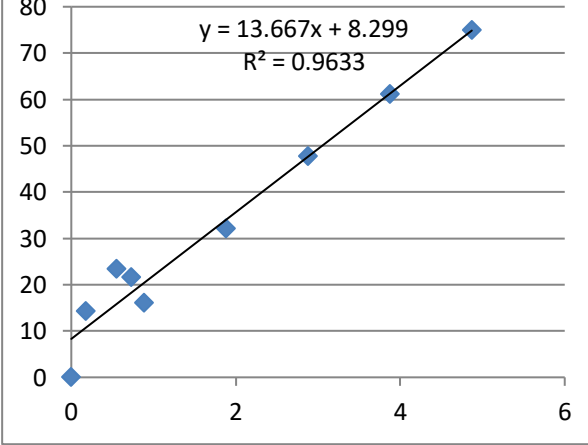
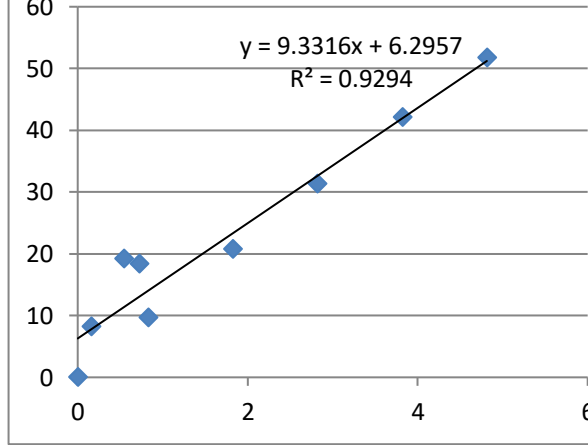
<p style="text-align: center;">Qt-Cd6</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Ni6</p> 
<p>Figure C-2-1 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC6 R2=0.6074</p>	<p>Figure C-2-2 : cinétique d d'Adsorption de Ni en système simple $t=t/2$ PVC6 R2=0.615</p>
<p style="text-align: center;">Qt-Zn6</p> 	<p style="text-align: center;">Qt-Pb6</p> 
<p>Figure C-2-3 : cinétique d d'Adsorption de Zn en système simple $t=t/2$ PVC6 R2=0.5054</p>	<p>Figure C-2-4 : cinétique d d'Adsorption de Pb en système simple $t=t/2$ PVC6 R2=0.9942</p>

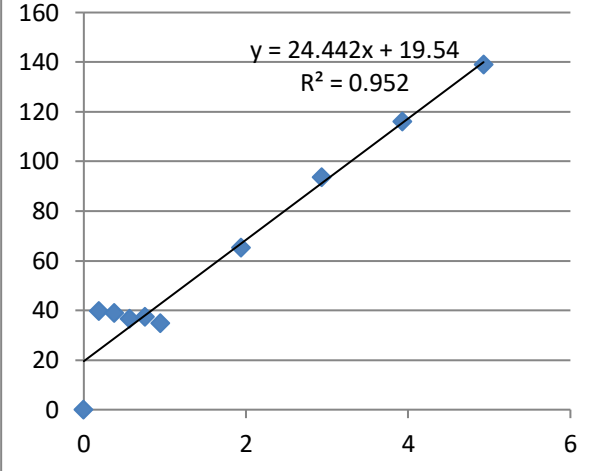
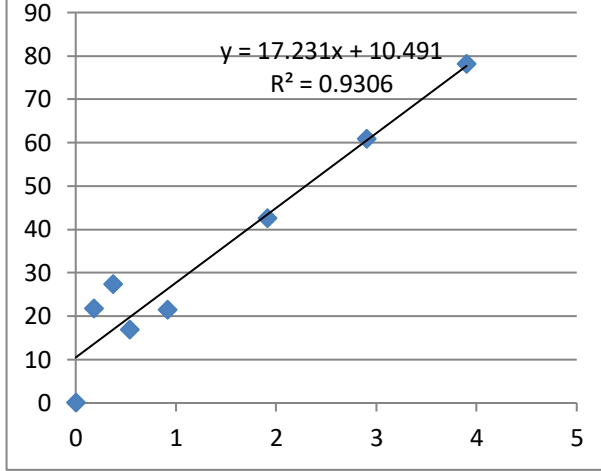
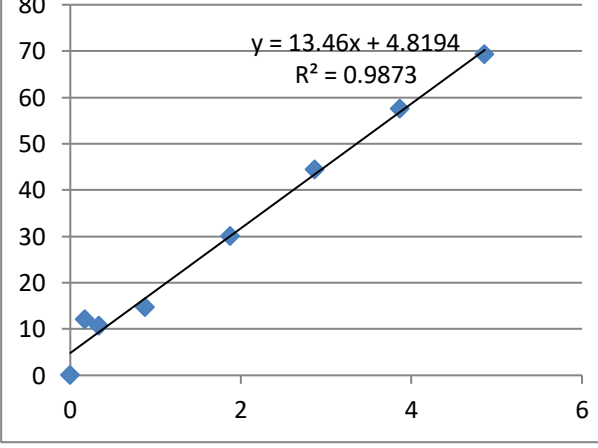
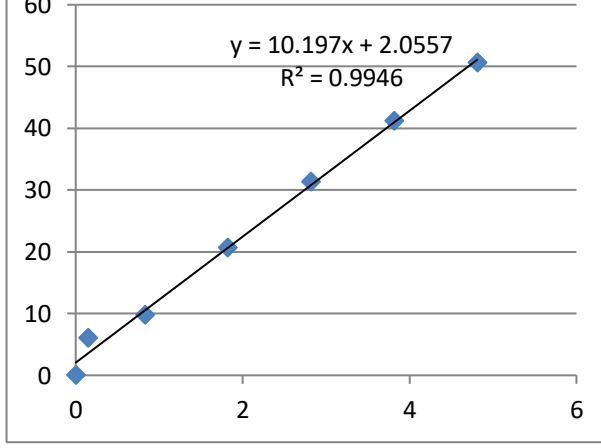
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Cd0</p>  <p style="text-align: center;">$y = 1198.6x + 1970.7$ $R^2 = 0.7866$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Ni0</p>  <p style="text-align: center;">$y = 2208.6x + 1606.9$ $R^2 = 0.6403$</p>
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Cd en système simple PVC0 R2=0.7866</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Ni en système simple PVC0 R2=0.6403</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Zn0</p>  <p style="text-align: center;">$y = 1025.7x + 1993.7$ $R^2 = 0.6569$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Pb0</p>  <p style="text-align: center;">$y = 229.58x + 129.32$ $R^2 = 0.9592$</p>
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC0 R2=0.6569</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC0 R2=0.9592</p>

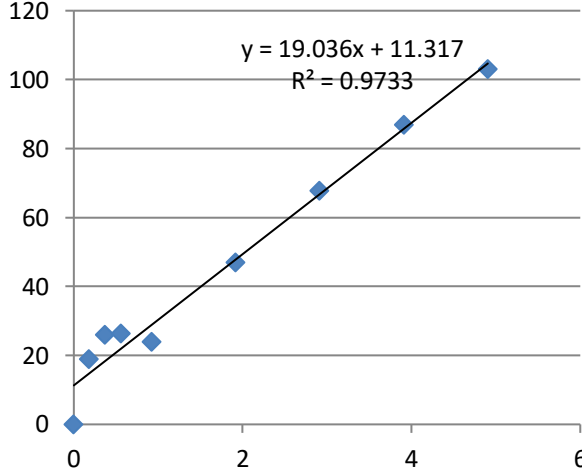
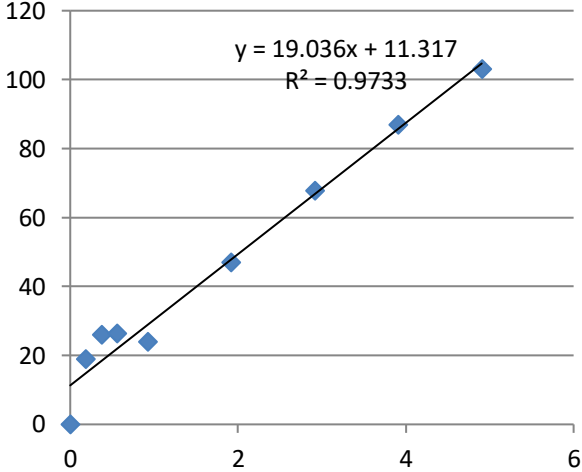
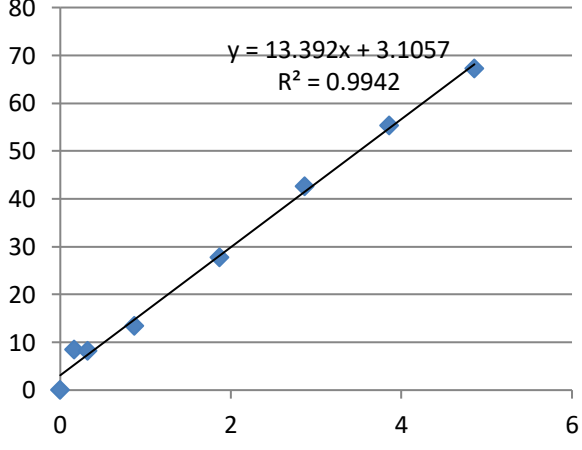
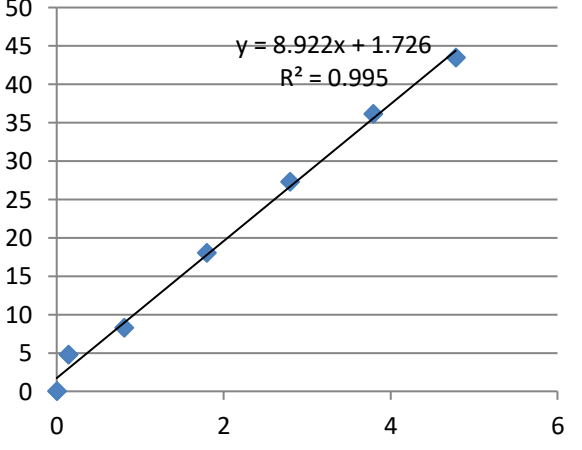
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Cd1</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Ni1</p> 
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Cd en système simple PVC1 R2=0.90</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Ni en système simple PVC1 R2=0.95</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Zn1</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Pb1</p> 
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC1 R2=0.958</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC1 R2=0.9942</p>

<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Cd2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 53.184x + 25$ $R^2 = 0.9685$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Ni2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 28.038x + 15.384$ $R^2 = 0.9656$</p>
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC2 R2=0.9685</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Ni en système simple PVC2 R2=0.965</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Zn2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 17.693x + 13.926$ $R^2 = 0.9265$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Pb2</p>  <p style="text-align: center;">$y = 9.4743x + 12.13$ $R^2 = 0.8256$</p>
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC2 R2=0.92</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de pb en système simple PVC2 R2=0.82</p>

<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Cd3</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Ni3</p> 
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Cd en système simple PVC3 R2=0.8164</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Ni en système simple PVC3 R2=0.94</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Zn3</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Pb3</p> 
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC3 R2=0.9502</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC3 R2=0.9095</p>

<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Cd4</p>  <p style="text-align: center;">$y = 28.336x + 28.482$ $R^2 = 0.882$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Ni4</p>  <p style="text-align: center;">$y = 18.201x + 9.6831$ $R^2 = 0.9591$</p>
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Cd en système simple PVC4 R2=0.88</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Ni en système simple PVC4 R2=0.9541</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Zn4</p>  <p style="text-align: center;">$y = 13.667x + 8.299$ $R^2 = 0.9633$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Pb4</p>  <p style="text-align: center;">$y = 9.3316x + 6.2957$ $R^2 = 0.9294$</p>
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Pb en système simple PVC4 R2=0.9633</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de Pb en système simple PVC4 R2=0.9294</p>

<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Cd5</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qa-Ni5</p> 
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC5 R2=0.95</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC5 R2=0.93</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Zn5</p> 	<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Pb5</p> 
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC5 R2=0.9873</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'Adsorption de Pb en système simple PVC5 R2=0.99</p>

<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Cd6</p>  <p style="text-align: center;">$y = 19.036x + 11.317$ $R^2 = 0.9733$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Cd6</p>  <p style="text-align: center;">$y = 19.036x + 11.317$ $R^2 = 0.9733$</p>
<p>Figure C-2-1 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC6 R2=0.9942</p>	<p>Figure C-2-2 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC6 R2=0.9972</p>
<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Zn6</p>  <p style="text-align: center;">$y = 13.392x + 3.1057$ $R^2 = 0.9942$</p>	<p style="text-align: center;">Ce/Qe-Pb6</p>  <p style="text-align: center;">$y = 8.922x + 1.726$ $R^2 = 0.995$</p>
<p>Figure C-2-3 : isotherme d'Adsorption de Zn en système simple PVC6 R2=0.9942</p>	<p>Figure C-2-4 : isotherme d'adsorption de Pb en système simple PVC6 R2=0.99</p>

