

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de chimie



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

En: **CHIMIE**

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par Mme MOHAMMED AZIZI Fettouma

Thème

Utilisation d'un matériau argileux: traitement, caractérisation et application pour la dépollution des effluents inorganiques (métaux lourds) contenus dans les rejets

Soutenue Publiquement le 18 / 10 / 2018, devant le jury composé de :

Mme F. SADI	Professeur,	à l'USTHB	Présidente
M. M. BOUFATIT	Professeur,	à l'USTHB	Directeur de thèse
Mme Z. MERZOUGUI	Professeur,	à l'USTHB	Examinatrice
M. B. HAMDI	Professeur,	à l'ENSSMAL	Examineur
M. H. KHALAF	Professeur,	à l'U S D Blida	Examineur
M. S. CHEGROUCHE	Directeur de Recherche,	au C N R Draria	Examineur

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions "Dieu le tout puissant" de nous avoir donné le courage pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie - Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Monsieur M. BOUFATIT, Professeur à l'USTHB. Je tiens à le remercier profondément pour l'encadrement, les encouragements, pour sa disponibilité et ses orientations qu'il m'a accordés au cours de la réalisation de ce travail, je suis très honorée qu'il a accepté mon encadrement depuis le Magister jusqu'à présent. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude et mon respect.

Je tiens à remercier Madame F. SADI Professeur à l'USTHB pour m'avoir honorée de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame Z. MERZOUGUI Professeur à l'U.S.T.H.B, à Monsieur S. CHEGROUCHE DR CNR D Draria, à Monsieur B.HAMDI Professeur à ENSSMAL et à Monsieur H. KHALAF Professeur U S D Blida pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Y. BOUCHEFFA qui nous a aidés pour la réalisation des analyses de la B.E.T.

Je suis très reconnaissante à Mme W. LEWAFI Chef service contrôle qualité ainsi que les directeurs de l'unité ENPEC d'Oued Semmar pour m'avoir accueillie au sein de l'unité.

Mes remerciements vont également au groupe du LRC-ONEDD (Ben Aknoun), Monsieur M. MOALI et Monsieur O. HOUAS pour leur chaleureux accueil et leur aide (analyses).

Comme je remercie Mme B. BELHADI, Ingénieur chargée d'essai à CETIM-Boumerdès, pour son aide (analyses DRX et FRX).

Les analyses (granulométrie et DRX) ont été faites au niveau de la faculté de Géologie. Merci pour Mme S. DADOU et M. A. DJADOUN.

Je n'oublie pas les membres du laboratoire, M. A. KHOUIDER, Mme Ghoualem, Melha Nabila, Hafsa, Radia, Souad, Fatiha, Siham, Sonia, Hayat, Fazia, Habiba, Luiza ainsi que Fateh

Je voudrais dire un immense merci à mon mari M. B. MEKHALDI pour son aide et pour son soutien à chaque instant ainsi qu'à mon neveu Abdenour

Je suis spécialement reconnaissante envers ma mère. Comme je remercie mes frères, ma sœur, mes beaux-parents, mes belles sœurs et mes beaux-frères. Ainsi que tous les membres de ma famille sans oublier mes nièces et mes neveux

Mes sincères remerciements à mes amies, Fairouz, Souad et Rachida et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père

A ma mère dont les prières m'accompagnent chaque jour.

Merci pour tout et que Dieu te protège.

A mon cher Mari.

A mes chers beaux-parents.

A tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Généralités

Chapitre I : Généralités sur les minéraux argileux	7
I.1 Définition	7
I.2 Composition minéralogique	7
• Minéraux de type 1/1	8
• Minéraux de type 2/ 1	9
I.3 Minéraux argileux interstratifiés	11
I.4 Propriétés des argiles	12
I.4.1 Charge des surfaces argileuses	12
I.4.2 Surface spécifique	13
I.4.3 Capacité d'échange cationique (CEC)	14
I.4.4 Capacité d'adsorption d'eau (gonflement)	14
I.5 Utilisation des argiles	15
I.5.1 Rôle des minéraux argileux dans l'adsorption de substances dangereuses d'origine aqueuse	15
Chapitre II Phénomène d'adsorption	16
II.1 Définition	16
II.2 Isothermes d'adsorption	16
II.2.1 Classification des isothermes d'adsorption	16
II.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	17
II.2.2.1 Modèle de Freundlich	17
II.2.2.2 Modèle de Langmuir	18
II.2.2.3 Modèle de Temkin	20
II.3 Cinétique de l'adsorption en solution	20
a- Les modèles basés sur la composition des milieux utilisés en cinétiques sont principalement :	20
- modèle de la cinétique du pseudo- premier ordre	21
- modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	21
b- Modèle basé sur la diffusion moléculaire :	21
- diffusion Intra particule	22

II.4 Facteurs influençant l'adsorption	22
II.5 Utilisation industrielle de l'adsorption	22
Chapitre III Toxicité des métaux lourds	23
III.1 Généralités sur les métaux lourds	23
III.2 Source d'émission	23
III.3 Toxicité des métaux lourds	24
III.4 Pollution de l'eau par les métaux lourds	25
III.5 Cadre réglementaire et normes	25
III.5.1 Normes Algériennes	25
III.6 Cas des deux métaux lourds (Pb et Zn) objets de notre étude	26
III.6.1 Le plomb	27
III.6.1.1 Définition	27
III.6.1.2 Toxicité du plomb	27
III.6.2 Le zinc	28
III.6.2.1 Définition	28
III.6.2.2 Toxicité du zinc	28
III.7 Elimination des métaux lourds	29
III.7.1 L'adsorption	29
Références bibliographiques	30

Partie expérimentale

Chapitre IV Matériels et méthodes	36
IV.1 Solutions et réactifs utilisées	36
IV.2 Matériel utilisé	36
IV.3 Préparation et traitement acide de l'argile	37
IV.3.1 Caractérisation des échantillons de l'argile	38
IV.3.2 Analyse granulométrique	39
a-Analyse granulométrique par sédimentométrie	39
• Principe	40
b-Analyse granulométrique par diffraction laser	40
• Principe	40
IV.3.3 Détermination de la teneur en carbonates	40

IV.3.4 pH de la suspension argileuse	41
IV.3.5 pH de point de charge nulle (PCN) de l'argile brute	41
IV.3.6 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	41
IV.4 Elimination des métaux lourds par adsorption sur l'argile de Maghnia	43
• Protocole expérimental	43
-cas de l'influence de la concentration initiale des ions Pb^{2+} , Zn^{2+}	43
-cas de l'influence de la masse de l'argile sur l'élimination des ions Pb^{2+}	43
- cas de l'influence du temps d'agitation sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	43
• Calcul du pourcentage d'élimination et de la quantité adsorbée	44
IV.4.1 Etude cinétique de l'adsorption. Modélisation	44
a- Cinétique du pseudo premier ordre	44
b- Cinétique du pseudo-second ordre	45
IV.4.2 Modélisation de l'adsorption	45
a- Modèle de Freundlich	45
b- Modèle de Langmuir	46
c-Modèle de Temkin	46
IV.4.3 Etude Thermodynamique	46
IV.4.4 Etude de la désorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	47
IV.5 Applications aux solutions réelles (effluents)	48
IV.5.1 Lieu et site d'étude	48
a- Site de l'ENPEC	48
b-Site du LRC-ONEDD	48
c-Prélèvement et analyses des effluents	48
IV.6 Elimination des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les rejets liquides (effluents)	49
V.6.1 Essai à l'échelle semi pilote: cas de l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent	49
V.7 Essai sur site de l'ENPEC (Oued Semmar, Alger): cas de l'élimination des ions Pb^{2+} (année 2017)	50
Chapitre V Résultats et discussion	51
V.1 Caractérisation de l'argile brute de Maghnia	51

V.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'argile brute de Maghnia	51
a- pH de la suspension argileuse	51
b- Taux des carbonates	51
c- La capacité d'échange cationique (CEC)	51
V.1.2 Analyse granulométrique de l'argile brute de Maghnia	52
a- Méthode de la sédimentométrie de l'argile (premier lô	52
b - Analyse granulométrique par diffraction laser du deuxième lot d'argile	52
V.1.3 Composition chimique de l'argile de Maghnia	53
a - Argile du premier lô	53
b - Argile du deuxième lô	54
V.1.4 Point de charge nulle (PCN) de l'argile brute de Maghnia	55
V.1.5 Résultats de la diffraction des rayons X (RDX)	56
a- Argile du premier lô	56
b- Argile du deuxième lô	57
V.1.6 Résultat de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	60
a-Argile du premier lô	60
b-Argile du deuxième lô	61
V.1.7 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)	62
a-Argile du premier lô	62
b-Argile du deuxième lô	63
V.1.8 Analyse thermogravimétrique(ATG) et thermique différentielle (ATD)	65
V.1.9 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	66
V.1.10 Mesure de la surface spécifique et les volumes poreux par adsorption d'azote	67

V.1.10.1 Distribution de la taille des pores	70
V.2 Etude de l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'argile de Maghnia	71
V.2.1 Elimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les solutions aqueuses et réelles	71
V.2.1.1 Effet de la masse d'argile brute et activée sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans les solutions aqueuses (SA) et réelles (E1) : étude comparative	71
V.2.1.2 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} en solution aqueuse par adsorption sur l'argile brute et activée	72
V.2.1.3 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse	73
V.2.1.4 Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solutions aqueuses synthétique et réelle: étude comparative	75
V.2.1.5 Etude cinétique de l'adsorption des Pb^{2+} et Zn^{2+} . Modélisation	76
V.2.1.5.1 l'équation du pseudo-second ordre	77
V.2.1.5.2 Etude cinétique de l'adsorption par diffusion moléculaire	81
-diffusion externe	81
-diffusion intra-particulaire	81
V.2.1.6 Influence de la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse sur leur élimination par adsorption sur l'argile brute de Maghnia	83
V.2.1.7 Isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Zn^{2+}	84
V.2.1.8 Modélisation de l'adsorption	85
V.2.1.9 Influence de la température du milieu sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	89
V.2.1.9.1 Etude Thermodynamique	90
V.2.1.10 Etude de la désorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par l'argile brute de Maghnia	91
V.2.2 Applications aux solutions réelles	93
V.2.2.1 Méthodes expérimentales	93
V.2.2.2 Elimination des métaux lourds du LRC- ONEDD (l'année 2011)	94
V.2.2.3 Elimination des métaux lourds contenus dans l'effluent de l'ENPEC (O.S, 2013)	94
V.2.2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent de l'ENPEC (Oued Semmar)	94

V.2.2.3.2 Application au traitement des eaux usées industrielles: Une étude de cas de l'effluent d'Oued Semmar	95
V.2.3 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent à une échelle supérieure	96
V.2.3.1 Ordre cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'argile brute de Maghnia: modélisation	97
V.2.4 Etude sur site de l'ENPEC de l'élimination des ions Pb^{2+} (année 2017)	98
Conclusion	100
Conclusion générale	101
Références	105
Publication	110
Annexe	

Liste des figures

Fig. I.1 Eléments structuraux: (a): tétraèdres ; (b): octaèdres	7
Fig. I.2 Structure des minéraux argileux	8
Fig. I.3 Représentation schématique d'un feuillet de la kaolinite	9
Fig. I.4 Représentation d'une vermiculite	9
Fig. I.5 Représentation schématique d'un feuillet dans une smectite	10
Fig. I.6 Représentation schématique d'un feuillet dans une illite	11
Fig. I.7 Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée	12
Fig. I.8 Adsorption à l'équilibre et échange ionique	13
Fig. I.9 Surfaces interne et externe des particules argileuses	13
Fig. I.10 Localisation de l'eau dans les particules argileuses	14
Fig. II.1 Classification des isothermes d'adsorption	17
Fig. II.2 Effet de la constante de Langmuir (K_L) sur la quantité adsorbée par l'adsorbant	19
Fig. III.1 Lésions de la peau dues à l'empoisonnement à l'arsenic	24
Fig. III.2 (a et b): (a)- Dépôts du plomb dans l'épiphyse du poignet ; (b)- Œdème cérébral par empoisonnement au plomb	28
Fig. IV.1 Photo du gisement de l'argile de Hammam Boughrara	38
Fig. IV.2 Evolution de la conductivité en fonction du volume de $MgSO_4$ de l'argile brute	42
Fig. V.1 Courbe granulométrique de l'argile brute utilisée	52
Fig. V.2 Distribution granulométrique en volume de l'argile brute de Maghnia	53
Fig. V.3 Détermination du pH_{PCN} de l'argile brute de Maghnia	56
Fig. V.4 (a, b) Diffractogrammes de l'argile: (a) -brute ; (b) –activée	57
Fig. V.4 (c, d) Diffractogrammes de l'argile: (c) -argile brute - Pb^{2+} ; (d) -argile brute- Zn^{2+}	57
Fig. V.5 (a, b): (a)- Diffractogramme de l'argile brute de Maghnia par la méthode des poudres ; (b) -méthode des lames orientées	59
Fig. V.6 (a, b) Spectre IR de l'argile : (a) -brute; (b) –activée	61
Fig. V.6 (c, d) Spectre IR de l'argile : (c) - argile brute- Pb^{2+} ; (d) - argile brute- Zn^{2+}	61
Fig. V.7 (a, b, c) Spectres IRTF de l'argile de Maghnia: (a) - brute, (b) - activée et: (c) - brute - Pb^{2+}	62
Fig.V.8 Micrographie MEB d'un échantillon de l'argile brute	63
Fig. V.9 (a, b) Micrographie MEB d'un échantillon de l'argile: (a) - brute et : (b) -activée de Maghnia	64
Fig. V.10 (a, b) Courbe thermogravimétrique et thermique différentielle de l'argile : (a)	66

brute ; (b) -activée

- Fig. V.11 (a, b)** Courbe DSC de l'argile: (a)- brute et : (b) - activée 67
- Fig. V.12 (a, b, c)** Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par l'argile: (a) - brute, (b) - activée et: (c) - brute -Pb²⁺ 69
- Fig. V.13 (a, c)** Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par l'argile: (a) - brute et: (c) - brute - Pb²⁺ 69
- Fig. V.14 (a, b, c)** Distributions poreuses selon la méthode BJH des échantillons de l'argile : (a) - brute; (b) - activée et: (c) - brute - Pb²⁺ de Maghnia 70
- Fig.V.15 (a et b)** Effet de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Pb²⁺ : étude comparative (SA, E1) ; (a)- brute (b)- activée 72
- Fig. V.16 (a, b)** Effet du temps d'agitation sur l'élimination des ions Pb²⁺ : (a)- brute; (b)- activée 73
- Fig.17 (a, b)** Effet du temps de contact sur l'élimination des ions : (a)-Pb²⁺ ; (b)- Zn²⁺ par adsorption sur 1g d'argile brute 74
- Fig.V.18 (a, b)** Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Pb²⁺ : (a)-SA ; (b)-E2 75
- Fig. V.19 (a, b)** Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Zn²⁺ : (a)-SA ; (b)-E6 76
- Fig.V.20 (a, b)** Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre de Pb²⁺ sur trois doses différentes de l'argile: (a)-SA ; (b)- E2 78
- Fig.V.21 (a, b)** Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre de Zn²⁺ sur trois doses différentes de l'argile: (a)-SA ; (b)- E6 79
- Fig. V.22 (a, b)** Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre des ions (a)- Pb²⁺ ; (b)- Zn²⁺ sur 1 g de l'argile brute 80
- Fig. V.23 (a, b)** Diffusion externe de l'adsorption des ions (a)- Pb²⁺; (b)- Zn²⁺ sur 1 g de l'argile brute 82
- Fig. V.24 (a, b)** Diffusion Intra-particule de l'adsorption des ions: (a)- Pb²⁺; (b)- Zn²⁺ sur 1 g de l'argile brute 83
- Fig. V.25 (a, b)** Effet de la concentration initiale de lion metallique sur l'adsorption: (a)- Pb²⁺; (b)- Zn²⁺ 84
- Fig. V.26 (a, b)** Isothermes d'ions métalliques : (a)- Pb²⁺; (b)- Zn²⁺ sur 1g d'argile brute 85
- Fig.V.27 (a, b, c)** Modèles linéaires: (a)-Langmuir; (b)-Freundlich; (c)-Temkin des ions Pb²⁺ sur l'argile brute 87

Fig.V.28 (a, b, c) Modèles linéaires: (a) - Langmuir ; (b)- Freundlich ; (c)-Temkin des ions Zn^{2+} sur l'argile brute	88
Fig. V.29 (a, b). Effet de la température sur l'élimination de (a) - Pb^{2+} ; (b)- Zn^{2+} sur l'argile brute	89
Fig. V. 30 Estimation des paramètres thermodynamiques ΔH° and ΔS°	91
Fig. 31 (a, b) Etude de l'adsorption- désorption des ions: (a)- Pb^{2+} ; (b)- Zn^{2+} sur 1 g de l'argile	92
Fig. 32 (a, b) Histogramme d'adsorption- désorption des ions (a)- Pb^{2+} et (b)- Zn^{2+} sur 1g d'argile brute	93
Fig. V.33 Concentration des ions Pb^{2+} de différents effluents avant et après adsorption sur l'argile brute de Maghnia pour la période 2013-2016	96
Fig. V.34 Influence du temps de contact sur 68,04 g de l'argile brute de Maghnia	97
Fig. V.35 Cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} par 68,04 g de l'argile brute	98
Fig. V. 36 Photos du dispositif de l'élimination des ions Pb^{2+} utilisé sur site	98
Fig. V. 37 Histogramme des concentrations des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent avant et après traitement par l'argile brute de Maghnia	99

Liste des tableaux

Tableau I.1 Surface spécifique de quelques minéraux argileux	13
Tableau I. 2 Valeurs de la CEC de plusieurs minéraux argileux	14
Tableau I.3 Etudes récentes sur l'utilisation des minéraux argileux comme adsorbants des métaux	15
Tableau III.1 Principales industries de rejets des métaux lourds	24
Tableau III.2 Normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels : Décrets exécutifs de (a)- 1993; (b)- 2006; (c)- 2009	26
Tableau III.3 Propriétés physico-chimiques du plomb et du Zinc	26
Tableau V.1 Classification des sols selon la teneur en CaCO_3	51
Tableau V.2 Caractéristiques physico chimiques de l'argile brute de Maghnia	52
Tableau V.3 Paramètres fournis par l'analyse granulométriques de l'échantillon analysé	53
Tableau V.4 Analyse par fluorescence X de l'argile de Maghnia brute	54
Tableau V. 5 Analyse par fluorescence X de l'argile de Maghnia brute ainsi que brute polluée par les ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	55
Tableau V.6 Résultats de l'analyse DRX sur poudre et lame orientée: positions des compositions minérales contenues dans les deux échantillons d'argile de Maghnia	58
Tableau V.7 Bandes caractéristiques de l'argile étudiée	60
Tableau V.8 Analyse EDAX en composition atomique de l'argile brute de Maghnia	63
Tableau V.9 Analyse EDX en composition atomique de l'argile : (a) -brute ; (b) - activée de Maghnia	64
Tableau V.10 Pourcentage de perte de poids de l'argile brute et activée de Maghnia	65
Tableau V.11 Paramètres texturaux déduits des isothermes d'adsorption- désorption d'azote pour les trois échantillons d'argile brute, activée et brute polluée par les ions Pb^{2+}	68
Tableau V.12 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} sur l'argile à différentes doses de la SA et E2	78
Tableau V.13 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Zn^{2+} sur l'argile à différentes doses de la SA et E6	79
Tableau V.14 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur 1 g d'argile brute de la SA t (2 – 120 min)	80
Tableau V.15 Constantes de vitesse de diffusion externe et intra-particulaire des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	82
Tableau V.16 Les constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de	87

l'adsorption de Pb^{2+} et Zn^{2+}

Tableau V.17 Comparaison de l'adsorption maximale en monocouche de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur différentes argiles en tant qu'adsorbants	88
Tableau V.18 Valeurs du coefficient de distribution (K_d) de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute de Maghnia à différentes températures	91
Tableau V.19 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute dans l'intervalle de la température étudiée	91
Tableau V.20 Caractéristiques de différents effluents (Es) avant traitement (sur site)	95
Tableau V. 21 La composition chimiques de l'effluent (E5) de l'ENPEC (OS) (Wt %)	95
Tableau V.22 Elimination des ions Pb^{2+} de différents Es pour la période 2013-2016 par l'argile brute (AB), et activée (AA); (a) - 1g; (b) - 6g	96
Tableau V.23 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} sur 68 g d'argile brute	97
Tableau V.24 Caractéristiques de l'effluent de l'ENPEC avant et après traitement	99

Liste des abréviations

ENOF	Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux
ONNED	Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable
ENPEC	Entreprise Nationale des Produits d'Électrochimie
O.S	Oued Semmar
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel d'Hydrogène
BET	Méthode de Brunauer – Emmett - Teller
BJH	Méthode de Barrett – Joyner - Halenda
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRX	Diffraction des Rayons X
IR-TF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
SAA	Spectrophotométrie d'absorption et d'émission Atomiques
CEC	Capacité d'Échange Cationique
Meq	Milliéquivalent
K_d	Coefficient de distribution
N	Normalité
PCN	Point de Charge Nulle
STP	Conditions Standards de Température et de Pression
SA	Solution Aqueuse
E	Effluent (solution réelle)
AB	Argile brute
AA	Argile activée

Introduction générale

Introduction générale

Introduction Générale

Les rejets liquides appelés « effluents » sont le plus souvent déversés dans le milieu récepteur sans aucun traitement. En effet, les rejets liquides posent un sérieux problème environnemental dans le monde parce qu'ils ne sont ni recyclés ni traités de manière adéquate (Quek et al., 1998; Nguyen et al., 2013; Fathi et al., 2014; Panda et Mohanty 2014).

Les effluents, industriels en particulier, peuvent contenir essentiellement des métaux lourds comme le plomb et le zinc non biodégradables et dotés de propriétés chimiques particulières.

Le déversement de ces déchets, notamment ceux contenant des métaux lourds en milieu aquatique (rivières et mers), conduit à leur accumulation dans divers organismes (plantes, poissons...) et à leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire.

Le plomb et le zinc, connus pour être non biodégradables et très toxiques, ont reçu un immense intérêt dans la littérature scientifique à cause de leur tendance à s'accumuler et se concentrer dans les organismes vivants. Les teneurs maximales, autorisées dans le milieu récepteur, sont réglementées dans l'eau potable et dans les rejets industriels (JO, RADP, 2006). Il est donc indispensable d'éliminer totalement les métaux lourds présents dans ces effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

Plusieurs méthodes ont été utilisées, des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds. Certains de ces processus sont : la coagulation (Karthik et al., 2008), la flottation, la précipitation chimique (Collon et al., 2004), l'ultrafiltration (Thekkedath et al., 2007) et les méthodes électrochimiques (Kowalik et al., 2008).

Durant les dernières décennies de nombreuses études ont été réalisées en utilisant des méthodes d'adsorption et de rétention sur différents supports tels que le charbon actif et la silice (Ho 2005; Liu et al., 2006; Bhattacharya et al., 2006; Ayari et al., 2007; Sari et al., 2007; Hefne et al., 2008; Xu et al., 2008; Chegrouche et al., 2009; Dib et Boufatit 2009; Fan et al., 2009; Eloussaief et Benzina 2010; Assameur et Boufatit 2012; Sdiri et al., 2012; Malamis et Katsou 2013; Piri et al., 2016; Sdiri et al., 2016). Cependant, la nature complexe de déchets connus pour leurs difficultés analytiques encourage à réaliser un protocole expérimental fiable, reproductible, et associé à la maîtrise des techniques d'analyse essentielles pour l'acquisition d'informations expérimentales en quantité et qualité (Ho et MacKay 1998; Ho et MacKay 1999; Mohammed-Azizi et al., 2013).

Introduction générale

De nombreuses études ont concernés principalement l'élimination des métaux lourds à l'aide de méthodes d'adsorption et de rétention sur différents supports tels que le charbon actif et l'argile (Sari et al., 2007 ; Chegrouche et al., 2009 ; Dib et Boufatit, 2009; Assameur et Boufatit, 2012; Sdiri et al., 2012).

L'élimination de métaux lourds par adsorption sur l'argile, supports disponibles et peu coûteux, constitue une méthode simple de dépollution et facile à mettre en œuvre.

L'objet de cette étude était l'utilisation de l'argile brute de Maghnia (N. O. , Algérie) comme adsorbant pour l'élimination des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} , contenus dans les effluents de l'unité de production de batteries, Entreprise Nationale des Produits d'Electrochimie (l'ENPEC), zone industrielle de Oued Semmar d'Alger et du Laboratoire de l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD), à Ben Aknoun, respectivement.

Cette thèse est organisée en deux grandes parties :

La première partie est consacrée à des généralités relatives à la méthode d'adsorption, à la présentation des matériaux utilisés et à une introduction sur la toxicité des métaux lourds.

La partie expérimentale, constituant la deuxième partie de ce travail, comprend trois études distinctes:

-la première étude comporte les méthodes opératoires;

-la deuxième étude est relative à la caractérisation des différents échantillons (argiles brutes et activés) à l'aide des méthodes physiques à savoir la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR-FT), la fluorescence X (FX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode B.E.T.

- la troisième étude est consacrée aux résultats d'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par adsorption sur l'argile de Maghnia. Les paramètres examinés, à 25°C, permettant de comprendre le comportement adsorptif des métaux toxiques que l'on retrouve dans les eaux de rejets sont :

1- l'effet du pH des solutions, du temps d'agitation, de la concentration initiale des ions métallique et de la masse de l'argile.

2- les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre de Lagergren ont été utilisées pour expliquer le suivi comparatif de la cinétique d'adsorption des deux métaux lourds contenus dans les solutions aqueuses et dans les effluents (rejets liquides);

Introduction générale

3- l'effet de la température sur l'élimination et les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° indiquaient que l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} était de nature spontanée et exothermique;

4 - les résultats expérimentaux obtenus, au cours des essais de laboratoire, ont permis une application sur le site de l'ENPEC. Les 80 % (environ) des ions Pb^{2+} éliminés, montrent que l'argile brute de Maghnia (Algérie) a un très grand potentiel pour l'élimination des ions Pb^{2+} à partir des rejets liquides (effluents industriels) par adsorption d'une part et, d'autre part la fiabilité de notre schéma de traitement.

Références

- Assameur H, Boufatit M (2012). Contribution to the removal study of Co^{2+} ions by acid- activated clay from Maghnia (Algeria): Equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment* (45): 315 -323.
- Ayari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M (2007). Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents. *Desalination* (1-3):270-278.
- Bhattacharya A K, Mandal S N, Das S.K (2006). Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *ChemEng J* (1- 2):43-51.
- Carrillo-Gonzalez R, Simunek J, Sauvé S, Domy A (2006). Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *AdvAgron*(91):111-176.
- Chegrouche S, Mellah A, Barkat M (2009). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* (235): 306 - 318.
- Collon P, Fabriol R, Buès M (2004). Ennuyage des Mines de Fer Lorraines: Impact sur la Qualité de l'eau, *Comptes Rendus Géoscience* 336 (10) : 889- 899
- Dib S, Boufatit M (2009). Equilibrium study of adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment* (5):106 -110.
- Eloussaief M, Benzina M (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater* (1-3):753-757.
- Fan QH, Li Z, Zhao H, Jia Z, Xu J, Wu WS (2009) Adsorption of Pb (II) on palygorskite from aqueous solution: effects of pH, ionic strength and temperature. *Appl Clay Sci*(3):111-116.
- Fathi H, PariZangane A, Hamed F, Moradi H, Alidoost Saharkhiz Lahiji A (2014). Municipal solid waste characterization and its assessment for potential compost product: a case study in Zanjan city, Iran. *Sky J Soil Sci Environ Manage* 3(4):36- 41
- Hefne J.A, Mekhemer WK, Alandis N.M, Aldayel O.A, Alajyan T (2008). Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. *Int J Phys Sci*3(11):281-288
- Ho Y.S, MacKay G (1998). A comparison study of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE* 76(B):332-340
- Ho Y.S, MacKay G (1999). Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*. (34): 451- 465.
- Ho Y.S (2005). Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. *Bioresour Technol* 96(11):1292-1296.

JO, RADP, Décret exécutif N° 06-141 24 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 23 avril 2006. Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels.

Karthik M, Dafale N, Pathe P, Nandy T (2008). Biodegradability Enhancement of Purified Terephthalic Acid Wastewater by Coagulation flocculation Process as Pretreatment. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3): 721-730

Kowalik R, Żabiński P, Fitzner K (2008). Electrodeposition of ZnSe, *Electrochimica Acta* 53 (21): 6184-6190

Lasheras-Zubiate I, Navarro-Blasco M, Fernández J.M, Álvarez J.I, (2012). Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers. *J Hazard Mater* 233-234:7-17

Liu Y, WU P, Dang Z, YE D (2006). Heavy metal removal from water by adsorption using pillared montmorillonite. *ActaGeol Sin* 80(2):219-225

Malamis S, Katsou, E, (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater* 252-253, 428-461, 252-253

Mohammed-Azizi F, Dib S, Boufatit M, (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalination and Water Treatment* 51(22-24): 4447- 4458.

Nguyen TAH, Ngo H.H, Guo W.S, Zhang J, Liang S, Yue QY, Li Q, Nguyen TV (2013). Review, Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *BioresourTechnol* 148:574-585.

Panda H, Mohanty C.R, (2014). Removal of heavy metals (Cr^{6+}) from aqueous solution using industrial waste. *Int J EmergTechnolAdvEng*(4):33-38

Piri S, Alikhani-Zanjani, Z, Piri F, Zamani A, Yaftian M, Davari M, (2016). Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb (II) ions from contaminated waters: kinetics and thermodynamic study. *J Environ HealthSci Eng* : 2-10

Poëy J, Philibert C (2000). Toxicité des métaux. *Rev Fr Lab* 323: 35-43

Quek SY, Wase DAJ, Forster CF (1998). The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA* (3):251-256.

Sari A, Tuzen, M, Soylak M, (2007). Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*.(114): 41-46

Sdiri A, Higashi T, Jamoussi F, Bouaziz S (2012). Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *J. Environ. Manage* (93): 245–253.

Sdiri A, Khairy M, Bouaziz, El-Safty S, (2016). A natural clayey adsorbent for selective removal of lead from aqueous solutions. *Appl Clay Sci* (26):89-97.

Thekkedath A, Naceur W.M, Kecili K, Sbai M, Elana A, Auret L, Suty H, Machinal C, Pontié M, (2007). Macroscopic and Microscopic Characterizations of a Cellulosic Ultrafiltration Membrane Fouled by a Humic Acid Cake Deposit: First Step for Intensification of Reverse Osmosis Pre-Treatments. *Comptes Rendus Chimie* (9): 803-812

Xu D, Tan X.L, Chen C.L, Wang X.K, (2008). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl Clay Sci*(1-2):37- 46.

Généralités

Chapitre I Généralités sur les minéraux argileux

Les minéraux argileux ont joué et continuent de jouer un rôle important dans le développement de la civilisation humaine. Ce sont des minéraux secondaires, issus soit de la désagrégation d'une roche préexistante (minéraux primaires) soit de l'altération chimique (minéraux secondaires). Dans ce cas, ils sont formés par transformation d'un minéral (minéraux transformés) ou par précipitation à partir d'une solution (minéraux néoformés) (Thorez, 1989).

I.1 Définition

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicate) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite).

I.2 Composition minéralogique

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur l'empilement de couches de tétraèdres (SiO_4) et de couches d'octaèdres ($\text{Al}(\text{OH})_6$) reliées par les atomes O et OH mis en commun, Fig. I.1(a, b). Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$).

Le déséquilibre au niveau des charges induit par les substitutions isomorphes est compensé par l'adsorption de cations hydratés « échangeables » dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles), responsables du gonflement des argiles dans l'eau ou dans un liquide polaire.

Les couches octaédriques sont dites trioctaédriques, lorsque tous les octaèdres sont occupés par des cations bivalents (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et dioctaédriques lorsque les cations sont trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}), dont les deux tiers (2/3) des octaèdres sont occupés (Eslinger et Peaver, 1988)

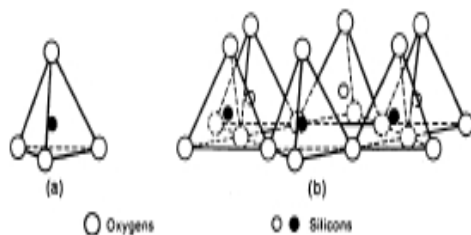


Fig. I.1(a) Eléments structuraux tétraédriques (Eslinger et Peaver, 1988).

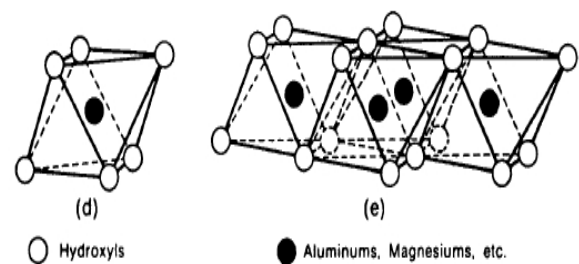


Fig. I.1 (b) Eléments structuraux octaédriques (Eslinger et Peaver, 1988)

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles de type 1/1: une couche tétraédrique (CT) plus une couche octaédrique (CO) et les argiles de type 2/1 : deux couches tétraédriques (CT) pour une couche octaédrique (CO) (Caillère et al., 1982).

Les principaux critères de classification recommandés par l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) sont basés sur les paramètres suivants:

-la combinaison de feuillet ; -le type de cations dans l'octaèdre; -la charge de la couche; -le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...) (Eslinger et Peaver, 1988).

Une classification simple des minéraux argileux est divisée en quatre groupes principaux: Le groupe de la kaolinite, le groupe de l'illite, le groupe des smectites et le groupe de la vermiculite.

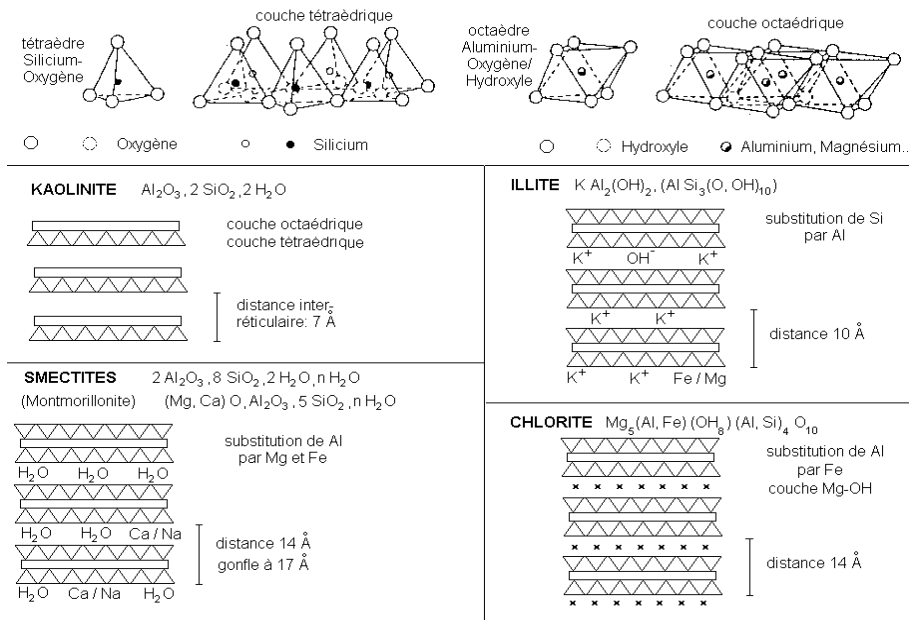


Fig. I.2 Structure des minéraux argileux (Manceau et al., 1996)

• **Minéraux de type 1/1**

Groupe de la kaolinite:

Ce groupe de minéraux est caractérisé par la combinaison d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Il comprend la kaolinite, la dickite, la nacrite et l'halloysite. Il se caractérise par peu de substitutions cationiques. La formule chimique des kaolinites est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Pedro, 1994).

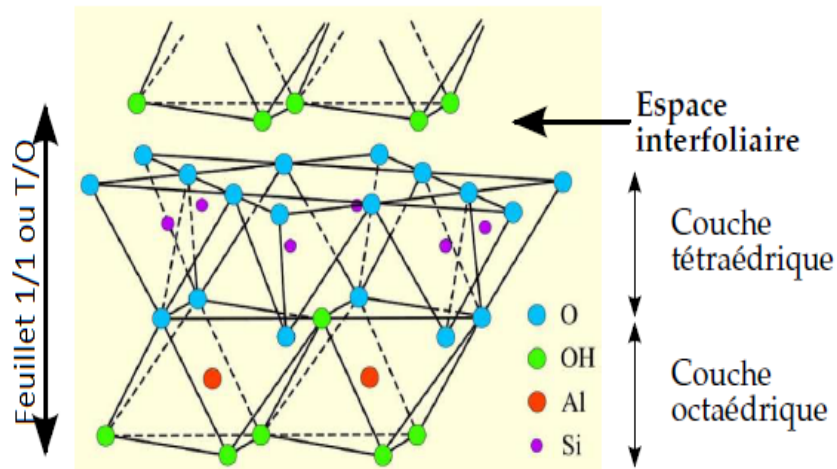


Fig. I.3 Représentation schématique d'un feuillet de la kaolinite (Eslinger et Peaver, 1988 ; Weaver, 1989)

- **Minéraux de type 2/ 1**

Les minéraux de type 2/ 1 ont une structure composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique (T/O/T), avec la seconde couche tétraédrique renversée par rapport à la première.

Les minéraux (2/1) de type dioctaédriques ou trioctaédriques regroupent différentes séries comme les illites, les vermiculites et les smectites (Caillière et al., 1982).

La vermiculite:

La Vermiculite (2/1) est fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du fer et du Mg. La vermiculite, proche des illites et des chlorites, possède des propriétés gonflantes. Le complexe interfoliaire comprend généralement des cations Mg ou Ca et deux couches de molécules d'eau, Fig. I.4.

Les vermiculites dioctaédriques résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite). Cependant, les vermiculites trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites ou néoformées.

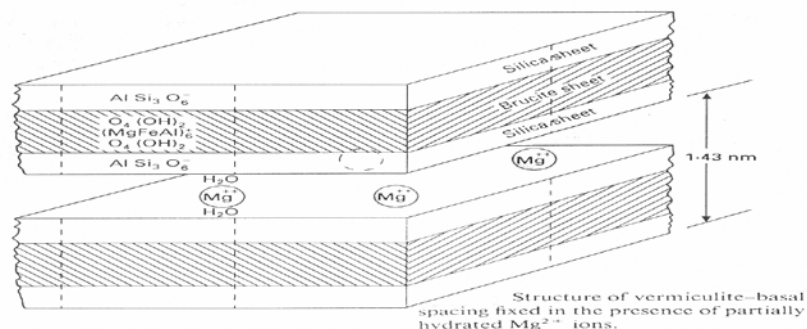


Fig. I.4 Représentation d'une vermiculite (White, 1999).

Groupe des Smectites:

Il s'agit du groupe le plus diversifié des minéraux 2/1. La montmorillonite, la beidellite et la nontronite appartiennent aux groupes des smectites dioctaédriques, tandis que les smectites trioctaédriques comprennent la stevensite, la saponite et l'hectorite.

Comme les vermiculites, les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire mais avec une charge cationique plus faible ($x = 0.2-0.6$).

La variation de la composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus étant donné la faible charge cationique.

Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent deux couches d'eau dans l'interfoliaire (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na^+ ne contiennent qu'une seule couche d'eau ($d = 12 \text{ \AA}$) (Suryadi et al., 2015).

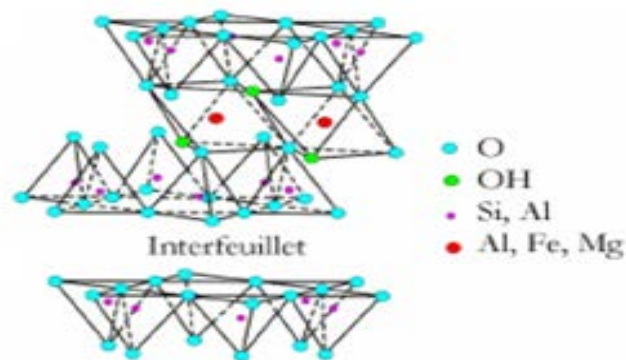


Fig. I.5 Représentation schématique d'un feuillet dans une smectite (Caillère et al., 2004)

La formule moléculaire générale du groupe smectite est $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_{2-x} \text{H}_2\text{O}$. Une caractéristique dans la smectite est une substitution considérable dans la couche octaédrique et une partie dans la couche tétraédrique.

Les Illites :

Le terme illite a été proposé par (Grim et al., 1937) en tant que terme général et non pas comme un nom d'argile spécifique. Le nom était dérivé de l'abréviation pour l'état de l'Illinois aux USA. La structure de l'illite est une association d'une couche octaédrique et de deux couches tétraédriques (T/O/T ou 2/1 dioctaédrique ou trioctaédrique). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. Ces ions s'adaptent étroitement dans

les bases de la couche de silice et en conséquence sont fixés et ne sont pas échangeables (Mukherjee, 2013). La formule générale de l'illite est $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$, la valeur de y habituellement entre 1 et 1.5.

Les illites sont des argiles non gonflantes dues à la présence de cations intercalaires (K^+) qui empêche l'intrusion de molécules d'eau dans la structure (Suryadi et al., 2015).

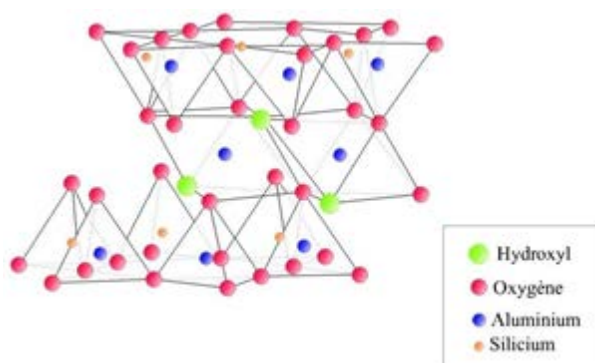


Fig. I.6 Représentation schématique d'un feuillet dans une illite (Errais, 2011)

I.3 Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux (ou plus) types de feuillets. Il s'agit de minéraux fréquents en milieu naturel.

Ces minéraux sont constitués par la superposition de feuillets qui sont soit :

- de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc....);
- de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires (cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau) (Ben Rhaiemetal. 1986 et 1987) ;
- par la nature et le remplissage interfoliaire : illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables.

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés (Ahn et Peacor, 1986; Andreoli et al., 1989; Moore et Reynolds, 1989; Dritset Kossovskaya, 1991; Elssaset al., 1997).

Si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

1-ségrégés: une particule donnée présente des séquences AAABBB ;

2- réguliers: une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB...AB ;

3- aléatoires: tous les cas intermédiaires, entre les deux premiers cas décrits précédemment, sont représentés sur Fig. I.7 (a, b, c), (Velde, 1995).

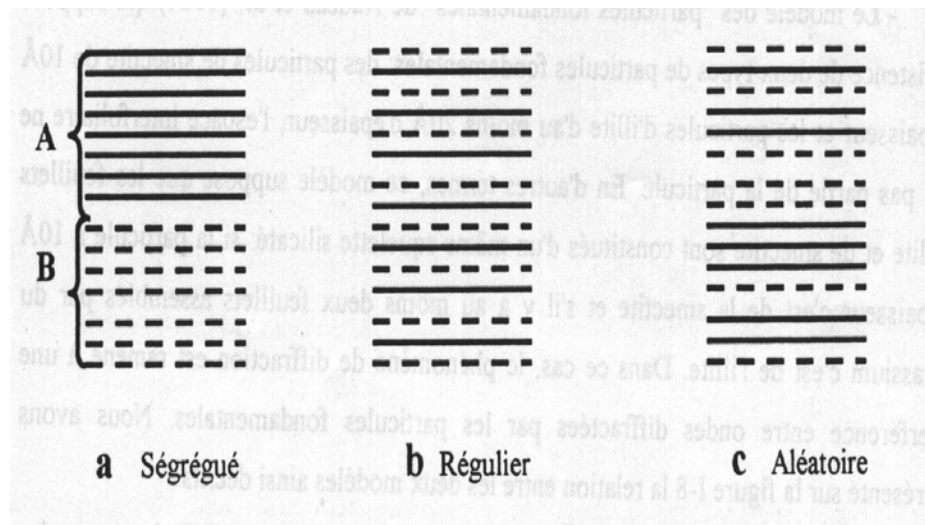


Fig. I.7 Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée (Velde, 1995).

I.4 Propriétés des argiles

Les propriétés des minéraux argileux sont dues :

- à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique ;
- à leur structure en feuillets ;
- et, à la charge négative des particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption.

I.4.1 Charge des surfaces argileuses

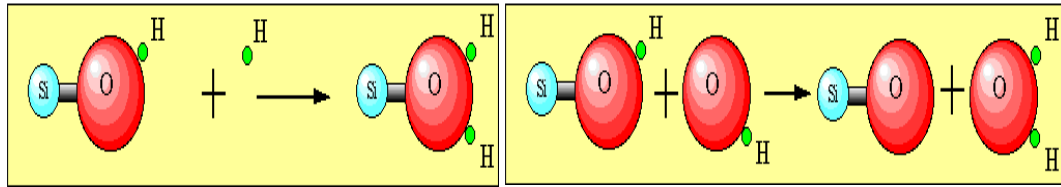
L'existence de charge dans les minéraux argileux est la base de l'échange de cations et de la propriété gonflante des minéraux. Il existe deux types de charge:

- la charge structurelle ou permanente est liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans les tétraèdres, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans les octaèdres), de signe négatif qui correspond aux sites d'échange, présent sur les surfaces basales (80 à 100 meq/100g pour les montmorillonites);
- le second type de charge est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxyles de type $\equiv\text{MOH}$ ($\equiv\text{M}$ représente un cation de la surface).

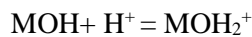
A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe.

A fort pH, une capacité d'échange cationique se développe : les ions OH⁻ se lient davantage que les ions H⁺ et une charge négative se développe, Fig. I.8.

A l'équilibre ou au point de charge nulle (PCN), il n'existe pas de capacité d'échange.



A faible valeur du pH:



à valeur élevée du pH:

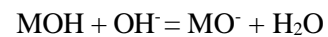


Fig. I.8 Adsorption à l'équilibre et échange ionique (Schroeder, 2002).

I.4.2 Surface spécifique

La petite taille des minéraux argileux génère une importante surface spécifique. Le tableau I.1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne qui correspondant à l'espace interfoliaire.

Tableau I. 1 Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
kaolinite	0	10 - 30	10 - 30
Illite	20 - 55	80 - 120	100 - 175
smectites	600 - 700	80	700 - 800
vermiculite	700	40 - 70	760
chlorite	-	100 - 175	100 - 175

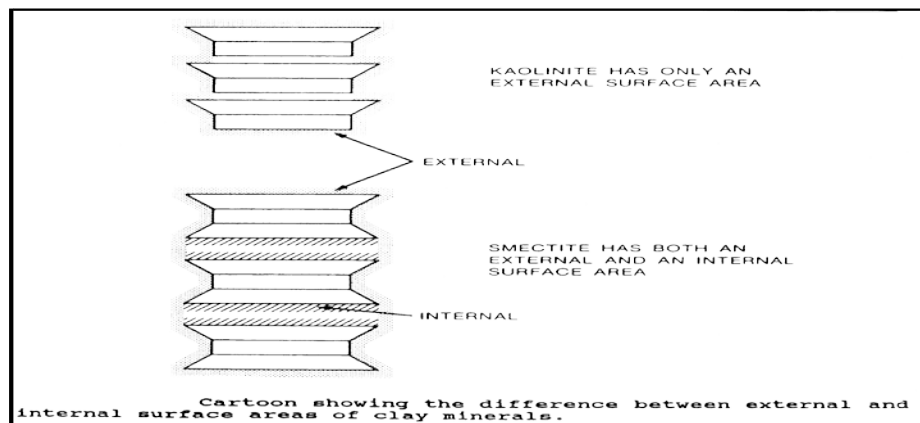


Fig. I.9 Surfaces interne et externe des particules argileuses (Eslinger et Peaver, 1988).

I.4.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux. C'est la mesure de la capacité des minéraux argileux à échanger des cations de la solution. Comme la charge de la surface est fonction du pH, la CEC varie avec le pH et elle est mesurée à pH 7 (Eslinger et Pevear, 1988). Les valeurs de la capacité d'échange cationique de plusieurs argiles sont données dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2 Valeurs de la CEC de plusieurs minéraux argileux

Minéraux argileux	C EC (meq/100 g)
Kaolinite	3 - 15
Illite	10 - 40
Hectorite	80 - 130
Vermiculite	100 - 150
Sodium montmorillonite	80 - 130
Calcium montmorillonite	40 - 70

I.4.4 Capacité d'adsorption d'eau (gonflement)

La quantité d'eau adsorbée, désigne la quantité d'eau fixée à la surface des cristallites et dans les pores ainsi que l'eau inter foliaire.

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau (Velde, 1995).

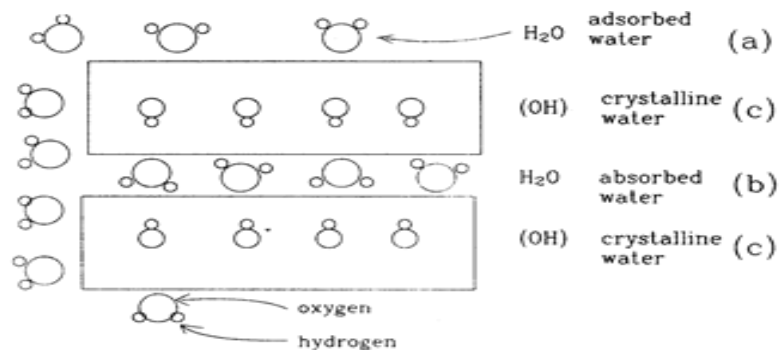


Fig. I.10 Localisation de l'eau dans les particules argileuses (Velde, 1995)

I.5 Utilisation des argiles

Pour ce qui est de leur utilisation, dès la plus haute antiquité, les chinois utilisent déjà certaines argiles pour la purification des huiles végétales bien avant la découverte du savon. L'emploi de ces matériaux reste artisanal jusqu'au XIX siècle.

I.5.1 Rôle des minéraux argileux dans l'adsorption de substances dangereuses d'origine aqueuse

Les avantages de l'utilisation des minéraux argileux comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds sont dus à leur capacité de sorption, l'échange d'ions, faible perméabilité, capacité de gonflement, stabilité mécanique et grande surface spécifique.

Différents types de minéraux argileux ont été testés pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées, le tableau I.3 présente des études récentes sur l'utilisation des minéraux argileux comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds (Suryadi et al., 2015).

Tableau I.3 Etudes récentes sur l'utilisation des minéraux argileux comme adsorbants des métaux lourds

Minéraux argileux	Métaux lourds	Etude	Références
Bentonite	Zn(II)	Bentonite activée par HCl	Hajjaji, El Arfaoui, 2009
Bentonite	Pb (II)	Bentonite à piliers par MnCl ₂	Eren et al., 2009
Bentonite	Pb (II)	Bentonite activée par HCl	Kul et Koyuncu, 2010
Montmorillonite	Cr (VI)	Effet de l'activation et de la modification sur l'adsorption	Akar et al., 2009
Montmorillonite	Cd (II)	Fe-montmorillonite	Wu et al., 2009
Kaolinite, montmorillonite	Cu (II)	Les minéraux argileux - H ₂ SO ₄	Bhattacharyya and Gupta, 2011
Kaolinite	Pb(II)	Kaolinite - alcool polyvinylique	Unuabonah et al., 2012
Montmorillonite	Co (II)	Montmorillonite – chitosan	Wang et al., 2014
Smectite, Illite,	Zn(II), Cu(II)	Capacité adsorptive	Musso et al., 2014
Kaolinite	Pb(II), Cd(II)	Isothermes d'adsorption – pH	Mascia et al., 2014
Montmorillonite	Hg (II)	pH, force ionique, cations-traitement	Dos Santos et al., 2015

Chapitre II Phénomène d'adsorption

La séparation par adsorption constitue une méthode de choix. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques (Safa, 2015).

II.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, ce solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant.

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

a- l'adsorption physique (physisorption) : elle est due à des forces électrostatiques (van der Waals) entre le soluté et la surface du solide. Elle met en jeu des énergies faibles (jusqu'à 50 kJ). Ce type d'adsorption est réversible et exothermique ;

b- l'adsorption chimique (chimisorption) : qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals (plus de 100 kJ/mole) avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Chitour, 1981).

II.2 Isothermes d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. C'est une représentation graphique qui permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants à une température donnée. La courbe $Q_{ad} = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules adsorbée à l'équilibre s'exprime en masse d'adsorbat par masse de solide.

II.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

(Gilles et al., 1960) ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations en quatre classes principales généralement observées. Ces classes sont représentées sur la figure II.1.

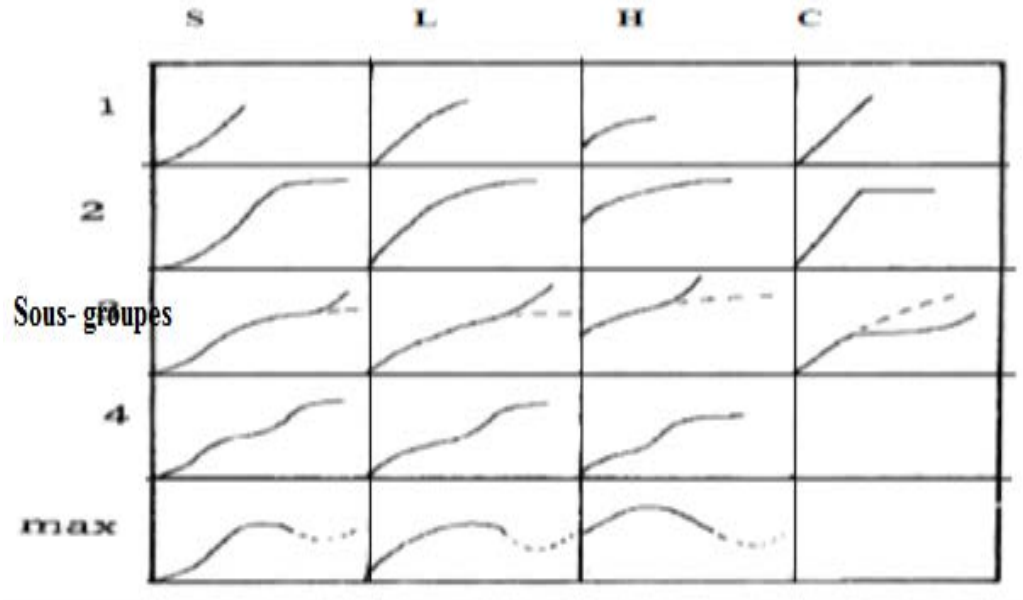


Fig. II.1 Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al., (1960)

II.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Parmi un grand nombre de modèle, les isothermes de Langmuir, de Freundlich sont couramment utilisées pour la détermination de la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbé (Boulinguez et al., 2008, Guetai et al., 2005). Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide, comme celui de Temkin (1941), qui est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption du couple adsorbant-adsorbé (Ferrandon et al., 1995, Kavitha et Namasivayam, 2007 ; Hameed et al., 2008).

Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

II.2.2.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de (Freundlich, 1909) est le premier modèle empirique et est basé sur la relation entre la quantité adsorbée (Q_{ad}) et la concentration dans la solution aqueuse du soluté (C_e). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées.
- Pas de phénomène de saturation.
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées.

- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption

L'équation proposée par Freundlich est la suivante : (Limousin, 2007).

$$Q_{ad} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.1})$$

Où K_F et n sont les paramètres de Freundlich. K_F (L/g) indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant, tandis que le paramètre n indique l'hétérogénéité du système, qui représente l'écart par rapport à la linéarité de l'adsorption.

La linéarisation de l'équation (II.1) donne l'équation suivante :

$$\ln Q_{ad} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.2})$$

Les constantes K_F et $\frac{1}{n}$ pourraient être évaluées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement.

Dans la plupart des systèmes d'adsorption, le paramètre « n » est généralement supérieur à l'unité et l'interaction entre l'adsorbant et le soluté est plus forte, (Do, 1998).

II.2.2.2 Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (Langmuir, 1918).

Il est défini par une capacité d'adsorption liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. Ce type d'isotherme est basé sur les hypothèses suivantes :

- La capacité maximale d'adsorption du solide adsorbant (Q_m) est limitée.
- Tous les sites actifs sont identiques, et l'activité de chaque site actif donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante).
- Chaque site actif peut adsorber une seule molécule de soluté, ce qui donne une adsorption monocouche (Chitour, 2004).

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$Q_{ad} = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.3})$$

Q_{ad} et Q_m (mg/g): sont la capacité d'adsorption et la capacité d'adsorption maximale respectivement ; C_e (mg/L): est la concentration du soluté à l'équilibre; K_L (L/g) : la constante d'équilibre d'adsorption. Notons que K_L est souvent appelée « b ».

La forme linéaire de l'équation de Langmuir peut être écrite comme suit (Ho et al., 2002):

$$\frac{C_e}{Q_{ad}} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad \text{Langmuir -1-} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{1}{Q_{ad}} = \left(\frac{1}{K_L Q_m} \right) C_e + \frac{1}{Q_m} \quad \text{Langmuir -2-} \quad (\text{II.5})$$

$$Q_{ad} = Q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{Q_{ad}}{C_e} \quad \text{Langmuir -3-} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{Q_{ad}}{C_e} = K_L Q_m - K_L Q_{ad} \quad \text{Langmuir -4-} \quad (\text{II.7})$$

Dans ce travail, les résultats expérimentaux ont été modélisés suivant l'équation de Langmuir-1-.

Le tracé de $\frac{C_e}{Q_{ad}} = f(C_e)$ a une pente égale à $1/Q_m$ et une ordonnée à l'origine K_L .

K_L est la constante d'affinité. Théoriquement, lorsque la valeur du paramètre K_L est plus grande, l'interaction entre la surface de l'adsorbant et les molécules de soluté deviennent plus fortes, et la surface de l'adsorbant sera plus couverte avec les molécules de soluté.

La Figure II. 2 donne la relation entre la valeur du paramètre K_L et la quantité de soluté adsorbée.

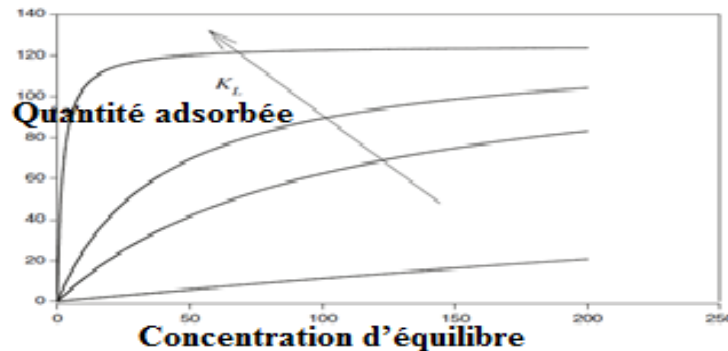


Fig. II.2 Effet de la constante de Langmuir (K_L) sur la quantité adsorbée par l'adsorbant (Suryadi et al., 2015)

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour montrer l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant en utilisant le facteur de séparation sans dimension, R_L , défini par (Ozcan, 2005; Nibou et al., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{II.8})$$

C_i (mg/L): est la concentration initiale du soluté dans la phase liquide

Les valeurs de R_L sont classées essentiellement en quatre groupes et indiquent la forme de l'isotherme comme le montre le tableau suivant

R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	défavorable
$R_L = 1$	linéaire
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 0$	Très favorable (irréversible)

II.2.2.3 Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev ont examiné les effets de certaines interactions adsorbant /adsorbant sur les isothermes d'adsorption et suggéré que, à cause de ces interactions, la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait linéairement (Temkin et Pzhev, 1940).

L'isotherme de Temkin a été utilisée sous la forme suivante :

$$Q_{ad} = \frac{R.T}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (\text{II. 9})$$

Q_{ad} (mg/g) : est la quantité d'ions métalliques adsorbée;

C_e (mg/L) : est la concentration du soluté à l'équilibre;

R (8.314J/mol. K) : la constante universelle des gaz parfaits;

T (K) : est la température absolue;

b_T (J/mol) : est lié à la chaleur de l'adsorption;

K_T (L/mg) : est la constante de liaison à l'équilibre.

Le tracé de $Q_{ad} = f(\ln C_e)$ donne une droite qui permet de déterminer les valeurs de K_T et de b_T (Shahryari et al., 2010).

II.3 Cinétique de l'adsorption en solution

L'étude de la cinétique des processus d'adsorption fournit des informations au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La cinétique d'adsorption peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétique d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption, il ya les modèles basés sur :

a- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant «*t*» est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant «*t*» et son état à l'équilibre ;

b-sur la diffusion où la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire (Errais, 2011).

Nous présentons ci-dessous les modèles cinétiques utilisés et basés :

a- sur la composition du milieu:

-Modèle de la cinétique du pseudo- premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre a été largement utilisé pour prédire la cinétique d'adsorption des métaux. Historiquement, il est suggéré par (Lagergren en 1898) pour traiter l'adsorption de systèmes (solides / liquides) et il s'exprime comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.10})$$

Après intégration de l'équation (II.10) aux conditions initiales : $Q_t = 0$ à $t = 0$, on aura :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{II.11})$$

Où Q_t et Q_e (mg/g) sont les quantités du soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t respectivement ;

K_1 (min^{-1}) : est la constante de vitesse d'adsorption peut être déterminée expérimentalement en traçant $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, (Lagergren, 1898 ; Hefne et al., 2008; Barkat et al., 2014).

Dans de nombreux cas, le modèle du pseudo-premier ordre n'a pas décrit les données de la cinétique d'adsorption (Bhattacharyya et Gupta, 2006, 2011; Akaret al., 2009; Chen et Zhao, 2009; Wang et al., 2014; Dos Santos et al., 2015).

-Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre de (Ho et Mckay, 1999), a été appliqué avec succès à l'adsorption d'ions métalliques, de substances organiques et de colorants (Duran et al., 2011).

Il a été exprimé comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.12})$$

L'intégration de l'équation (12) pour les conditions initiales donne: $Q_t = 0$ à $t = 0$, donne

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 Q_e)^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{II.13})$$

où K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{mn}^{-1}$) est la constante de la cinétique du pseudo-second ordre qui peut être déterminé expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t .

b- sur la diffusion moléculaire

-Diffusion Intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par (Weber et Morris, 1963). Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{in}\sqrt{t} + c \quad (\text{II.14})$$

Où C (mg/g): est l'intersection ;

K_{id} ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) : est la constante de vitesse de diffusion intra particule.

La valeur de K_{id} est obtenue à partir de la pente de la courbe linéaire de Q_t en fonction de $t^{0.5}$.

II.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé lors d'une étude, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : le pH et la température du milieu, la nature de l'adsorbant (surface spécifique, la distribution des tailles de pore et la masse), la nature de l'adsorbé (la nature chimique, la concentration initiale, la taille de l'adsorbé et la sélectivité).

II.5 Utilisation industrielle de l'adsorption

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses (Atkins, 1986). Les traitements les plus importants sont:

- la décoloration des jus sucrés;
- la purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- la dessiccation des produits organiques industriels

Chapitre III Toxicité des métaux lourds

Un métal est défini comme étant un élément chimique en général solide, dans les conditions normales de température et de pression, à l'exception du mercure.

Il est, le plus souvent, extrait d'un minerai et presque toujours combiné à un ou plusieurs autres atomes (sous forme d'oxyde en général).

Les métaux lourds sont ceux dont la densité est supérieure à 5, (Callender, 2003).

III.1 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ils sont présents (faibles teneurs) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants.

Ils ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes (oligo-éléments) et dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes.

Parmi ces éléments, et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) pour les plantes et les animaux. Le cobalt (Co), le chrome (Cr) et le sélénium (Se) sont essentiels seulement pour les animaux, alors que le molybdène (Mo) est un micronutriment pour les végétaux (Alloway et Ayres, 1997 ; Callender, 2003).

La présence des autres métaux lourds qui ne sont pas considérés comme essentiels n'est pas rare dans le milieu vivant (Freiberg et al., 1979). Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non essentiels » et ont, généralement, un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques (Freiberg et al., 1979; Alloway et Ayres, 1997 ; Ingersoll et al., 2000), c'est le cas de l'arsenic (As), du cadmium (Cd), du plomb (Pb), de l'uranium (U), du mercure (Hg), de l'antimoine (Sb), du thallium (Tl) et du plutonium (Pu).

III.2 Source d'émission

Les métaux lourds sont présents dans les roches (réserves naturelles sans danger). Cependant, l'exploitation des gisements, l'érosion et les éruptions volcaniques répandent des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité

humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participant à leurs diffusion dans l'environnement.

Le tableau suivant montre les principales industries de rejets des métaux lourds dans l'environnement.

Tableau III.1 Principales industries de rejets des métaux lourds (Safa, 2015)

Types d'industries	Types de métaux lourds rejetés
Fabrication de batteries	Plomb (Pb).
Combustibles de minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu).
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Zinc (Zn)
Combustion de charbon	Mercuré (Hg), Zinc (Zn).
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercuré (Hg), Zinc (Zn).
Production de verre et de cristal	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se), Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).

III.3 Toxicité des métaux lourds

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (Dinetto, 1997).

La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes (Edeline, 1993).



Fig. III.1 Lésions de la peau dues à l'empoisonnement à l'arsenic (Smith et al., 2000).

III.4 Pollution de l'eau par les métaux lourds

La pollution de l'eau par les métaux lourds crée souvent de graves problèmes pour l'homme et l'environnement, c'est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques (Eckenfelder, 1982).

L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme (Scheirs, 2006).

III.5 Cadre réglementaire et normes

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites.

III.5.1 Normes Algériennes

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal avant qu'il ne soit rejeté dans le milieu naturel (rivière, lac, littoral marin, ou terrain d'épandage).

-Le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993, du Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejets d'effluents liquides.

-Ces mêmes valeurs viennent d'être renforcées par un nouveau texte réglementaire; le Décret Exécutif n 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

-Le Décret exécutif n° 09-209 du 11 juin 2009, correspondant au 17 Joumada Ethania 1430 fixant les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration. (Voir annexe 2).

Les valeurs limites maximales de rejet d'effluents fixées par ces trois décrets sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels :
Décrets exécutifs de (a)- 1993; (b)- 2006; (c)- 2009

Paramètres	Valeurs maximales			Unités
	(a)	(b)	(c)	
Température	30	30	< 30	°C
pH	5,5 – 8,5	6,5 – 8,5		
Cadmium	0,2	0,2	0,1	mg/L
Chrome (3+)	3	Chrome	2	mg/L
Chrome (6+)	0,1	Total : 0,5	0,1	mg/L
Fer	5	3	1	mg/L
Manganèse	1	1	-	mg/L
Mercur	0,01	0,01	0,01	mg/L
Nickel	5	0,5	2	mg/L
Plomb	1	0,5	0,5	mg/L
Cuivre	3	0,5	1	mg/L
Zinc	5	3	2	mg/L

III.6 Cas des deux métaux lourds (Pb et Zn) objets de notre étude

Le plomb(Pb) et le zinc (Zn) sont deux métaux lourds parmi les éléments les plus préoccupants. Le tableau III.3 donne les principales propriétés physico-chimiques de ces deux métaux (Emsley, 1993)

Tableau III.3 Propriétés physico-chimiques du plomb et du Zinc (Emsle, 1993)

Propriétés	Plomb	Zinc
Numéro atomique	82	30
Masse molaire	207,2 g.mol ⁻¹	65.37g.mol ⁻¹
Masse volumique	11,35g.cm ⁻³ à 20°C	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6S ² 6p ²	[Ar] 3 d ¹⁰ 4S ²
Electronégativité de Pauling	1,8	1.6
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,154 nm	0.138 nm
Rayon ionique	0,132 nm (Pb ²⁺)	0.074 nm (Zn ²⁺)
Température de fusion (°C)	327°C	420 °C
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	1755°C	907°C
Degré d'oxydation	(+II) et (+IV)	(+II)
Isotopes	4	5
Energie de la première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	715,4	904,5
Energie de la deuxième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1455,0	1723

III.6.1 Le plomb

III.6.1.1 Définition

Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Mahan, 1987). Il est associé au gisement de sulfures ; la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés au zinc (la sphalérite), à l'argent et au cuivre (Hurlbut et Klein, 1982). D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄).

III.6.1.2 Toxicité du plomb

Plusieurs applications industrielles du plomb ont été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants. Cependant, d'autres applications restent importantes comme :

- les accumulateurs électriques qui sont devenus la principale utilisation du plomb (Fergusson, 1990 ; Anonyme, 2007) ;
- les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb ;
- les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation (Anonyme, 2007).

Ces différentes activités industrielles sont à l'origine de nombreux problèmes de santé publique comme :

- les effets pathologiques d'une intoxication au plomb, effets physiologiques et neurologiques, qui produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine), (Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2003) ;
- des cas de stérilité détectés dus à l'exposition au plomb (Goyer et Clarkson, 2001) ;
- chez la femme enceinte, le plomb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus (Goyer, 1990) ;
- les enfants sont les plus affectés par les effets du plomb que les adultes (Fergusson, 1990 ; Goyer, 1990 ; Goyer et Clarkson, 2001 ; Plumlee et Ziegler, 2003).

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes les plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales par l'empoisonnement au plomb, Fig III.2 (Cotran et al., 1990).

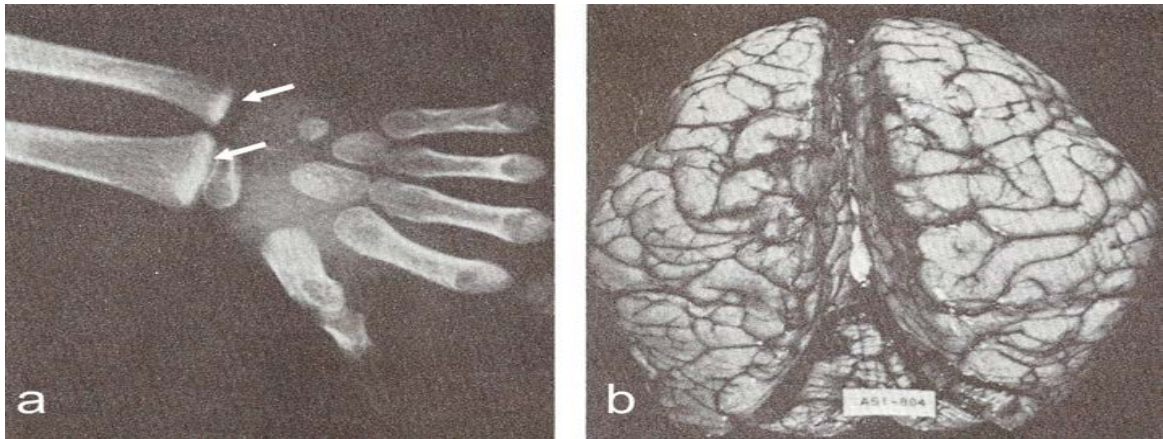


Fig. III. 2 (a, b): (a)- Dépôts du plomb dans l'épiphyse du poignet (flèches) ;
 (b)- Œdème cérébral par empoisonnement au plomb (Cotran et al., 1990).

III.6.2 Le zinc

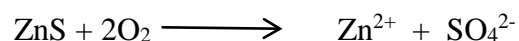
III.6.2.1 Définition

Le zinc est l'un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre (0,9 à 169 mg/kg). Sous sa forme métallique, d'un aspect blanc bleuté, il résiste bien à la corrosion.

Il se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Mahan, 1987). L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), assez marqué par une association fréquente avec le soufre (Mahan, 1987).

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). Il peut contenir des impuretés métalliques comme le fer (blendes foncées) : la marmatite, (Zn, Fe)S, contient jusqu'à 14 % de fer. La wurtzite, de même composition chimique, c'est le polymorphe de haute température de ZnS (Hurlbut et Klein, 1982).

L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique, (réaction suivante)



III.6.2.2 Toxicité du zinc

Le zinc est un oligo-élément qui est essentiel pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Cependant, trop de zinc peut causer des problèmes de santé, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie (Oyaro et al., 2007).

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers (protection contre la corrosion de l'acier par dépôt d'une mince couche de zinc). La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. Les autres produits consomment 9 % (chimie), 11 % (les autres

applications : plaques et pièces pour toiture) et un pourcentage variable (%) est destiné à l'agriculture (Anonyme, 2007).

III.7 Elimination des métaux lourds

Le rejet de métaux lourds dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même (producteur de ces déchets). Ceci a encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. Différents techniques ont été utilisées pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels et domestiques (Safa, 2015).

Parmi ces techniques, on peut citer : la coagulation (Karthik et al., 2008), la flottation, la précipitation chimique (Collon et al., 2004), l'ultrafiltration (Thekkedath et al., 2007), les méthodes électrochimiques (Kowalik et al., 2008).

Durant ces dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques d'adsorption.

III.7.1 L'adsorption

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des métaux lourds (facile à mettre en œuvre et n'exigeant aucun niveau d'instruction)

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé mais, il reste très onéreux et nécessite le plus souvent un traitement spécifique de régénération constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

Les minéraux argileux sont disponibles, peu coûteux et offrent une alternative rentable au traitement des effluents (Sanchez, 2002).

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels par exemple. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature (Samake et al., 2012).

Références

- Ahn J H, Peacor D R (1986). Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clay and Clay Minerals* (34): 165 – 179.
- Akar S T, Yetimoglu Y, Gedikbey T (2009). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination* (244): 97 – 108.
- Alloway B J, Ayres D C (1997). *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London: 394p.
- Andreoli C Y, Robert M, Pons C H (1989). First steps of smectite illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Applied Clay Sciences*: 423 - 425.
- Anonyme (2007). *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Comercial Editorial Santiago, Ltda, Lima: 2800p.
- Atkins P W (1986). *Physical Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, 777-782.
- Barkat M, Chegrouche S, Mellah AB, Bensmain B, Nibou D, Boufatit M (2014). Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium (II) and Chromium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* (4): 210 – 226.
- Bhattacharyya K G, Gupta S (2006). Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids Surf, A* (277): 191 – 200.
- Bhattacharyya K G., Gupta S.S (2011). Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics. *Desalination* (272): 66 –75
- Ben Rhaïem H, Tessier D, Pons C H (1986). Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation - humectation. Part I. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* (21): 9 – 29.
- Ben Rhaïem H, Pons C H, Tessier D (1987). Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. *Proceeding of international Clay Conference, Denver, 1985*, ed. Schults L G, Van Olphen H, Mumpton F A, 292 – 297.
- Boulinguez B, Bouzaza A, Merabet I, Wolbert D (2008). Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (200): 254-261.
- Caillere S, Henin S, Rautureau M (1982). *Minéralogie des argiles*. Tomes 1 et 2. Paris, Masson : 184 -189.
- Callender E (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar(Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier Pergamon, Oxford: 67- 105
- Chen H, Zhao J (2009). Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite. *Adsorption* (15): 381 – 389.

- Chitour C E (1981). Chimie des surfaces, introduction à la catalyse 2^{ème} édition, Alger.
- Chitour C E (2004). Physico-chimie des surfaces Tome 2. L'adsorption liquide-solide. Ed. OPU. Alger.
- Collon P, Fabriol R, Buès M (2004). Ennoyage des Mines de Fer Lorraines: Impact sur la Qualité de l'Eau, Comptes Rendus Géoscience N°10 : 889 – 899.
- Cotran R S, Kumar V, Robbins S L (1990). Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid: 499 -546.
- Dinetto M (1997). Dossier SAM, les métaux lourds Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Do D D (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London.
- Dogan M, Alkan M (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. J. Colloid Interf. Sci. 267 (1) : 32- 41.
- Dos Santos V C G, Grassi M T, Abate G (2015). Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. Geoderma (237- 238): 129 -136.
- Drits V A, Kossovskaya A G (1991). Clay minerals: Smectites and mixed-layer formation. Moscow, Nauka, Russian: 212p.
- Duran C, Ozdes D, Gundogdu A, Senturk H B (2011). Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent. Journal of Chemical Engineering Data (56): 2136 – 2214.
- Eckenfelder W (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique documentation, Lavoisier Paris, Edition 1982.
- Edeline F (1993). Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège.
- Elssas F, Sodron J, Robert M (1997). Illite-smectite alteration and accompanying reactions in Pennsylvanian underclay studied by TEM. Clay and Clay Minerals (45): 390 - 403.
- Emsley J (1993). Les éléments chimiques, Édition polytechnica, Paris.
- Errais E (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France : 43 – 59.
- Eren E., Afsin B, Onal Y (2009). Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. J. Hazard. Mater: (161), 677– 685.
- Eslinger E., Pevear D (1988). Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes no. 22. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA.
- Fergusson J E (1990). The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford: 614p.

Freiberg L, Nordberg G F, Vouk B (1979). Handbook on the toxicology of metals. Elsevier, North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford.

Freundlich H M F (1906). Uber Die Adsorption in Losungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (57): 385-470.

Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption: 11. A systematic classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific surface areas of solids. J Chem Soc (111): 3973 - 3993.

Goyer R.A (1990). Transplacental transport of lead. Environmental Health Perspectives (89): 101-105

Goyer R A, Clarkson T W (2001). Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen. Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York: 811- 868

Grim R E, Bray R H, Bradley W F (1937). The mica in argillaceous sediments. Amer Mineral (22): 813 - 829.

Guettaï N, Ait Amar H (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. B: kinetics study. Desalination (185): 439 – 448.

Hajjaji M., El Arfaoui, H (2009). Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. Appl. Clay Sci. (46): 418 – 421.

Hefne J A, Mekhemer W K, Alandis N M, Aldayel O A, Alajyan T (2008). Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. International Journal of Physical Sciences (3): 281- 288.

Hameed B H, Tan I A W, Ahmad A L (2008). Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. (144): 235 - 244.

Ho YS, MacKay G (1999). Pseudo-second order model for sorption process. Process Biochem 34(5):451- 465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

Ho Y S, Huang C T, Huang HW (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochemistry (37): 1421-1430.

Hurlbut J r, C S, Klein C (1982). Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona 564p.

Ingersoll C G, MacDonald D D, Wang N, Crane J L, Field L J, Haverland P S, Kemble N E, Lindscoog R A, Severn C, Smorong D E (2000). Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago

Karthik M, Dafale N, Pathe P, Nandy T (2008). Biodegradability Enhancement of Purified Terephthalic Acid Wastewater by Coagulation flocculation Process as Pre-treatment, Journal of Hazardous Materials (1-3): 721 – 730.

- Kavitha D, Namasivayam C (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* (98): 14 – 21.
- Kowalik R., Żabiński P and Fitzner K (2008). Electrodeposition of ZnSe, *Electrochimica Acta*, N°21: 6184 - 6190.
- Kul A R., Koyuncu H (2010). Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *J. Hazard. Mater* (179): 332 - 339.
- Lagergren S (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, (24): 1 – 39.
- Langmuir I (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinu. *Journal of the American Chemical Society* (40): 1361-1403.
- Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, Szenknet S, Barthese V, Krimissa M (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 275 - 294.
- Loué A (1993). *Oligo-éléments en agriculture*. Ed. Nathan (ed): 45 - 177
- Mahan B H (1987). *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S. A
- Manceau A, Chateigner D, Gates W P (1996). Polarized EXAFS Distance-valence least-squares modeling (DVLS) and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement.
- Mascia M., Vacca A., Palmas S (2014). Effect of surface equilibria on the electrokinetic behavior of Pb and Cd ions in kaolinite. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, doi:[10.1002/jctb.4435](https://doi.org/10.1002/jctb.4435)
- Miquel M G (2001). *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*, France.
- Moore D M, Reynolds R C (1989). *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay minerals*. Oxford University Press, Oxford New-York, USA: 322p.
- Morel R (1996). *Les sols cultivés*. Lavoisier: 373 P.
- Mukherjee S (2013). *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering, and Environment*. Springer, Heidelberg.
- Musso T B., Parolo M E., Pettinari G., Francisca F M (2014). Cu (II) and Zn (II) adsorption capacity of three different clay liner materials. *J. Environ. Manage* (146): 50 –58
- Nibou, D, Mekatel, H, Amokrane, S, Barkat, M, Trari M (2010). Adsorption of Zn²⁺ Ions onto NaA and NaX Zeolites: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 637-646.
- Oyaro N, Juddy O, Murago E N M, Gitonga E (2007). The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Int. J. Food Agric. Environ* (5): 119 -121.

- Özcan A., Safa Özcan A., (2005). Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, B125: 252 - 259.
- Pédro G (1994). Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie*. 2- Constituants et propriétés du sol. *Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p.
- Plumlee G S, Ziegler T L (2003). The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar. *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier - Pergamon, Oxford: 264 - 310.
- Temkin M J, Pyzhev V (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *ActaPhysiochim, URSS*, 12: 217 - 222.
- Safa M (2015). Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université de Mustapha Stambouli, Mascara: 1- 60
- Samake D (2008). Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat. Université de Bamako, Mali: 1 – 12.
- Samake D, Fabien T, Pléa M, Greneche J M, Poinsignon C, Debionne J L, Charlet L (2012). A natural nanokaolinite clay from Marakabassi Mali for Chromium (III) removal in tanning effluents : I. Structure and surface characterization. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (034): 1 – 11.
- Sanchez G A, Ayuso A E, De Blas J O (2002). Sorption of heavy metals from industrial Wastewater by low cost mineral silicates. *Mineral. Soc. Electronic J*, (34): 469.
- Scheirs J, Vandevyvere I, Wllaert K, Blust R, De Bruyn L (2006). *Environmental Pollution* (143): 138 -145
- Shahryari Z, Soltani Goharrizi A, Azadi M (2010). Experimental study of methylene blue Adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* (2): 16 -28.
- Smith A H, Lingas E O, Rahman M (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, 78 (9): 1093 - 1103.
- Suryadi I, Felycia Edi S, Aning A (2015). *Clay Materials for Environmental Remediation*, Springer briefs in molecular science, 18 - 19.
- Velde B (1995). Origin and mineralogy of clays. *Clays and the environment*. Springer Berlin Heidelberg.
- Thekkedath A, Naceur W M, Kecili K, Sbai M, Elana A, Auret L, Suty H, Machinal C, Pontié M (2007). Macroscopic and Microscopic Characterizations of a Cellulosic Ultrafiltration (UF) Membrane Fouled by a Humic Acid Cake Deposit: First Step for Intensification of Reverse Osmosis (RO) Pre-Treatments, *Comptes Rendus Chimie*, N°9: 803 - 812.
- Thorez J (1989). Argilloscopy of weathering and sedimentation. *Bull. Soc. Geol. Belg* 98: 245 - 267.

Unuabonah, E.I., El-Khaiary M.I., Olu-Owolabi B.I., Adebowale K O. (2012). Predicting the dynamics and performance of a polymer–clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion. *Chem. Eng. Res. Des.* (90): 1105 –1115

Wang H, Tang H, Liu Z, Zhang X, Hao Z, Liu Z (2014). Removal of cobalt (II) ion from Aqueous solution by chitosan–montmorillonite. *J. Environ. Sci*, 26: 1879 – 1884.

Weaver C E (1989). *Clay, muds and shale. Developments in sedimentology 44*, Elsevier.

Weber J R, J.C. Morris, '*Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution*', *Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering*, Vol. 89 (SA2), p. 31, 1963.

White (1999). *Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource*. Black well.

Wu P., Wu W., Li S., Xing N., Zhu N., Li P., Wu J., Yang C., Dang Z (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *J. Hazard. Mater* (169): 824 – 830.

Partie expérimentale

Chapitre IV Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes expérimentales, le matériel utilisé pour la caractérisation de l'argile ainsi que la procédure de l'élimination des ions Zn^{2+} et Pb^{2+} par adsorption sur l'argile (brute, activée) contenus dans les solutions aqueuses et réelles (effluents).

IV.1 Solutions et réactifs utilisés

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail étaient de qualité analytique et utilisés tels que livrés. Les solutions standards ont été préparées avec de l'eau distillée. Les produits chimiques sont :

- $Pb(NO_3)_2$, (Biochem Chemopharma, $M = 331,2$ g/mol, 99%);
- $Zn(NO_3)_2(H_2O)_6$, (Biochem Chemopharma, $M = 297,46$ g/mol, 98,5%);
- HCl, (Merck, $M=36,5$ g/mol, $d = 1,18, 36,5$ %);
- NaOH, (Carlo Erba, $M = 40$ g/mol, 98%).
- KNO_3 , (Prolabo, $M = 101,10$ g/mol, 98 %)
- $Na_6P_6O_{18}$, (Prolabo, $M = 611,77$ g/mol, 98 %),
- $AgNO_3$, (Alfa Aesar, $M = 72,86$ g/mol, 99%),
- HNO_3 (Analar Norma, $M = 63,01$ g/mol, $d = 1,41$)

IV.2 Matériel utilisé

Le matériel utilisé (au laboratoire et sur site) est composé essentiellement de:

- **03 agitateurs différents:**
 - Stuart Scientific : utilisé pour l'agitation de la suspension argileuse;
 - Variomag : utilisé au cours des essais d'adsorption;
 - agitateur multiple de type Telesystem Variomag: utilisé à la fois pour l'agitation de la suspension argileuse et au cours des essais d'adsorption
- **03 pH - mètres:**
 - Thermo scientifique Orion Star (Singapour) : pH - mètre portable utilisé sur site ;
 - Crison Basic 20;
 - Cyber Scan 500.
- **02 conductimètres:**

- Thermo scientific Orion Star, série A220 (Singapour): conductimètre portable utilisé sur site;- Crison Basic 30.
- Une Centrifugeuse Sigma, (France).
- Un bain thermostaté de type Wise bath WSB-18.
- Un thermomètre de type checktemp 1 by Hanna, (France).
- Une balance de type Kern, (Allemagne).
- Un Calcimètre de Bernard Jeulin (Ref : 545 023, France), pour la détermination de la teneur en calcaire de l'argile.
- L'appareil utilisé dans l'analyse chimique est de type Horiba, model XGT 5000, USA.
- Analyse de la DRX:
 - Argile du premier lot : la caractérisation a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Pan Alytical de type X'pert PRO ;
 - argile du deuxième lot : la caractérisation a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type PW17 29 X- Ray Philips generator avec $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$.
- La marque de l'appareillage utilisé dans la Spectroscopie Infrarouge :
 - Argile du premier lot : est de type Perkin Elmer Spectrum 100 ;
 - l'argile du deuxième lot : est de type Perkin Elmer FT - IR, Spectrometer- Spetrum TWO.
- Le MEB a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Dcol Jsm 6830, Japon.
- L'Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de l'argile de Maghnia a été réalisée en utilisant un appareil de type Setaram Labsys TM (TGDTA 12).
- Pour la DSC, l'appareil utilisé est de type Netzsch, Allemagne.
- Les surfaces spécifiques de l'argile brute, activée et brute polluée par les ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent d'Oued Semmar ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type Asap 2010 V5.02 H Micromeretics, USA.

IV.3 Préparation et traitement acide de l'argile

L'argile utilisée dans ce travail provient de Roussel un site du gisement de Hammam Bourghara (Maghnia, Algérie) dont les réserves sont estimées à 8,2 millions de tonnes (Kadouche, 2013). Le

gisement est actuellement exploité par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux (E.N.O.F.). La photo de la Fig. IV.1 montre une vue générale de ce gisement.



Fig. IV.1 Photo du gisement de bentonite de Hammam Bouhrara (Kouloughli, 2007)

Lors du traitement de l'argile, nous avons utilisé 02 lots différents. Après homogénéisation, l'argile a été traitée par voie chimique (activation acide HCl, 0,5M), selon la méthode classique adaptée à nos différentes conditions expérimentales.

Dans un erlenmeyer de 1000 mL, 5g de cette argile sont ajoutés à 500 mL d'une solution de HCl (0,5M). Le mélange est agité pendant quatre heures (agitation mécanique). Après une décantation, la suspension argileuse est centrifugée pendant 10 min. L'argile recueillie est immédiatement lavée avec de l'eau distillée (lavages successifs). Elle est séchée à l'air libre, puis finement broyée et stockée pour la suite du travail (Boufatit et al., 2007; Dib et Boufatit, 2009; Assameur et Boufatit, 2012).

IV.3.1 Caractérisation des échantillons de l'argile

Les minéraux argileux peuvent être étudiés à différentes échelles avec des méthodes appropriées. Pour une meilleure compréhension de la structure du matériau argileux, nous avons utilisé les techniques d'analyse et de caractérisation suivantes :

-l'analyse granulométrique :

Le dosage du nombre des particules appartenant à chacune des classes de taille des grains constituant le minéral est déterminé par l'analyse granulométrique ;

-la microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'agencement des particules argileuses s'étudie par la microscopie électronique à balayage (MEB).

- l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG) :

Le degré d'hydratation des assemblages argileux s'obtient à l'aide de l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG) ;

- la spectroscopie infrarouge (IRTF) :

L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IRTF) ;

- la diffraction des rayons X (DRX) :

L'identification des phases cristallisées est déduite par la diffraction des rayons X (DRX) ;

- la spectroscopie de fluorescence X (FX) :

L'analyse chimique des échantillons est effectuée par spectroscopie de fluorescence X (FX) ;

- et, la méthode de BET :

La détermination de la surface spécifique par la méthode de BET (Caillière et al., 1982 ; Moore et Reynolds, 1989).

IV.3.2 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet une classification des particules minérales constituant l'échantillon à analyser.

Il est important de connaître les tailles des particules retenues lors de la réalisation de la granulométrie en laboratoire. La plupart des auteurs utilisent la norme internationale pour la limite supérieure de la fraction argile à 2 μm car elle correspond à l'apparition des propriétés colloïdales. La limite entre le limon et le sable est plus variable. La classification internationale dite International Soil Science Society (ISSS) utilise une séparation à 20 μm entre les sables et les limons. Cependant, la limite à 50 μm était la plus satisfaisante et la plus employée pour obtenir un classement rationnel des textures (Malterre et Alabert, 1963; Forges et al., 2008).

Dans cette étude, nous avons utilisé deux techniques :

a-Analyse granulométrique par sédimentométrie

Elle est basée sur la détermination des vitesses limites de sédimentation.

- **Principe**

Le principe utilise la différence de chute des particules dans une éprouvette d'eau distillée ayant une capacité de 2 litres. Il consiste à laisser les particules en suspension se déposer au fond de l'éprouvette, selon leurs diamètres. A l'aide d'un densimètre, les mesures régulières, pour une hauteur donnée de la densité dans le temps, permettent de calculer les proportions de particules de chaque diamètre.

Les fractions de diamètres allant de 50 μm à 2 mm sont séparées à l'aide de tamis d'ouverture de mailles différentes, et pesées.

Pour les particules de diamètre inférieur à 50 μm (fraction fine), les tamis ne sont plus efficaces. Leur séparation est basée sur la différence de vitesse limite de chute (Samake, 2008 ; Guerraoui et al., 2008).

b-Analyse granulométrique par diffraction laser

L'analyse granulométrique par diffraction laser, permet de déterminer les différentes distributions ou répartitions granulométriques constituant l'échantillon analysé.

- **Principe**

Un faisceau laser monochromatique traverse une cellule dans laquelle les particules à mesurer sont maintenues en suspension. La lumière incidente est diffractée par les particules puis reçue par une lentille qui renvoie l'image sur une cellule formée de multiples photo-détecteurs concentriques. La répartition de l'énergie diffractée, qui ne dépend que de la dimension des éléments diffractant et non pas de leur position dans le faisceau, forme une série d'anneaux concentriques dont les diamètres sont liés à la dimension des grains. Cette information est cumulée à l'aide d'un micro-ordinateur.

L'analyse de l'argile brute (Maghnia) a été réalisée à l'unité de recherche de Boumerdès. L'appareil utilisé est de type, Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000, (England)

IV.3.3 Détermination de la teneur en carbonates

Dans le cas de notre travail, 3 essais ont été réalisés, en suivant la même procédure sur 1g de l'argile brute de Maghnia.

La détermination de la teneur en carbonates est donnée par l'équation IV.1 (Guerraoui et al. 2008)

$$\% C_a CO_3 = \left(\frac{M \times V_{2\text{ moy}}}{m \times V_{1\text{ moy}}} \right) \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

M (0,3 g): masse de $C_a CO_3$ utilisée dans l'essai à blanc;

m (1 g): est la masse de l'échantillon d'argile a analysé ;

$V_{1\text{ moy}}$ (mL) : volume dégagé lors de l'essai à blanc par $C_a CO_3$;

$V_{2\text{ moy}}$ (mL) : volume dégagé lors de l'analyse sur l'échantillon d'argile.

L'analyse a été réalisée à la faculté de géologie, USTHB.

IV.3.4 pH de la suspension argileuse

Le pH de l'argile brute a été mesuré après agitation de 30 min à partir d'une suspension argileuse dans de l'eau distillée, selon les proportions de 100 mL eau / 1 g d'argile.

IV.3.5 pH de point de charge nulle (PCN) de l'argile brute

Le point de charge nulle pH_{PCN} est une caractéristique importante pour les surfaces, car il représente une estimation de son acido-basicité (Pechneyuk, 1999).

Le point de charge nulle de l'argile brute a été déterminé selon le mode opératoire suivant :

0,05 g d'argile brute ont été ajoutés à 50 mL d'une solution KNO_3 (0,01M) dont le pH initial est ajusté par ajout NaOH (0,1 ou 1M) ou HCl (0,1 ou 1M). Le pH final (pH_f) est mesuré après 48 heures d'agitation (Konicki et al., 2013).

IV.3.6 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations qui peut être fixée à sa surface pour annuler sa charge structurale négative. Elle s'exprime en mole d'équivalents pour 1kg de matière sèche (Me. Kg^{-1}).

Dans le système international (SI), cette unité est remplacée par $100\text{ meq}/100\text{ g} = 1\text{ mol. }Kg^{-1}$.

La fixation de cations est due à l'existence d'une charge structurale négative. Par type d'argile, les ordres de grandeur de la CEC (en Me/Kg) sont les suivants (Bardon, 1983) :
- la kaolinite : 3 à 10; - l'Illite: 10 à 40; - et les smectites : 80 à 120 (Samake, 2008).

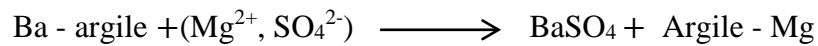
La détermination de la CEC est conditionnée par la valeur du pH. Celle-ci peut être fixée à une valeur arbitraire qui est généralement pH 7. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors

l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition avec le cation de l'acide ou de la base (généralement H^+ ou Na^+).

La littérature montre qu'un grand nombre de cations peuvent servir d'indicateur comme Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ (Ravina et Gurovich, 1977).

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative (Ravina et Gurovich, 1977; Amacher et al., 1990).

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la méthode de déplacement des cations échangeables par Ba^{2+} , (Caillère et Hénin, 1963 ; Zehaf, 2017).



La valeur de CEC est calculée comme suite:

$$CEC = 2C \cdot \left(\frac{V}{m}\right) \cdot 100 \quad (IV. 2)$$

Avec : CEC en Me/Kg d'échantillon ;

C (N): est la concentration initiale;

V (mL): est le volume de la solution;

m (g): la masse de l'échantillon

La détermination du point équivalent, Fig. IV.2, est représentée par la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume du réactif ($MgSO_4$).

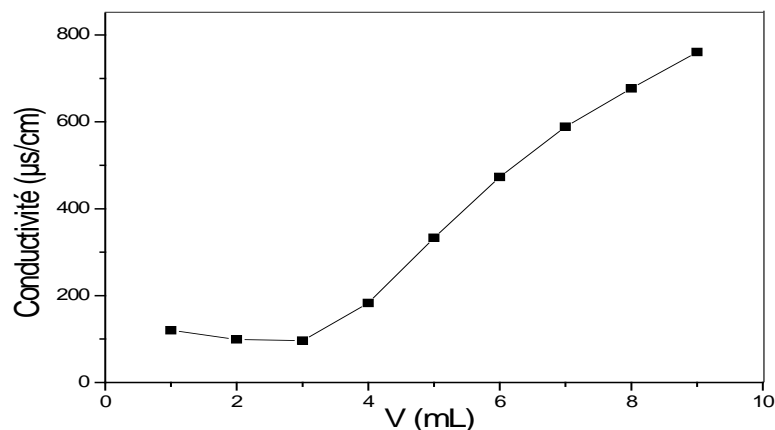


Fig. IV.2 Evolution de la conductivité en fonction du V($MgSO_4$) de l'argile brute

IV.4 Elimination des métaux lourds par adsorption sur l'argile de Maghnia

Dans cette partie de notre travail, nous avons examiné les différents protocoles expérimentaux concernant l'effet de quelques paramètres sur l'élimination des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses par adsorption sur l'argile brute et/ou activée de Maghnia.

- **Protocole expérimental**

Le protocole opératoire se traduit par la dispersion d'une quantité d'un gramme d'argile dans des erlens meyer de 200mL contenant des solutions de métaux lourds obtenu par dissolution du nitrate de l'ion métallique étudié dans l'eau distillée. La valeur du pH des solutions est ajustée en ajoutant de la solution HCl (0,1 ou 1 M) et celle NaOH (0,1 ou 1 M). L'ensemble est relié à un dispositif de contrôle de la température puis, soumis à une agitation.

Après un temps de contact précis, le mélange est centrifugé afin de séparer les deux phases (liquide et solide). La concentration restante, dans le surnageant est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

- **cas de l'influence de la concentration initiale des ions Pb^{2+} , Zn^{2+}**

L'efficacité du procédé d'élimination des ions métalliques est en fonction des conditions jugées optimales contenus dans les solutions aqueuses: - La valeur du pH maintenue constante ($pH = 5 \pm 0,1$) dans le cas des ions Pb^{2+} et ($pH = 6 \pm 0,1$) pour les ions Zn^{2+} (Mohammed Azizi, 2012; Belhocine, 2013)- le temps d'agitation est estimé à 60 minutes; - la masse de l'argile 1 g; - la concentration initiale en métal est fixée à 10 mg/L.

Dans le cas des solutions réelles, la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (Mohammed Azizi et Boufatit, 2018).

- **cas de l'influence de la masse de l'argile sur l'élimination des ions Pb^{2+}**

L'influence de la variation de la masse de l'argile brute et activée sur l'adsorption des ions Pb^{2+} a été examinée entre 1 et 12 g pour une concentration initiale du métal: 10 mg/L dans le cas synthétique et 8,951 mg/L dans le cas réel (déterminée par SAA).

- **cas de l'influence du temps d'agitation sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}**

Afin d'observer l'effet du temps de contact, l'adsorption a été réalisée en mélangeant un gramme d'argile avec 100 mL des solutions aqueuses du Pb^{2+} et Zn^{2+} . Le temps de contact varie entre 2 et 120 minutes.

Dans le cas de l'étude comparative, 100 mL des solutions de Pb^{2+} et Zn^{2+} aqueuses et réelles sont mélangés avec 1g, 6 g et 12 g d'argile brute. Le temps de contact varie entre 10 et 120 minutes (Mohammed Azizi et Boufatit, 2018).

- **Calcul du pourcentage d'élimination et de la quantité adsorbée**

L'élimination (%) et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_{ad} et Q_t (mg/g) des ions métalliques sont calculées selon les équations 3 et 4 :

$$\text{Elimination (\%)} = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

$$Q_{ad} = Q_t = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) \times V \quad (\text{IV.4})$$

Où C_i (mg/L) et C_e (mg/L): sont les concentrations initiale et à l'équilibre respectivement ;

V (L): est le volume de la solution;

m (g): la masse de l'adsorbant (Barkat et al., 2014 ; Zenasni et al., 2012; Mohammed Azizi et Boufatit, 2018).

IV.4.1 Etude cinétique de l'adsorption. Modélisation

Divers modèles ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption du système solide – liquide. Dans notre cas, le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre ont été appliqués.

a- Cinétique du pseudo premier ordre

L'expression cinétique du pseudo-premier ordre de (Lagergren, 1898) est exprimée comme suit:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{IV.5})$$

Après intégration et à la condition initiale $Q_t = 0$ à $t = 0$, on aura:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{IV.6})$$

Où Q_t et Q_e (mg / g): sont les quantités de l'ion métallique adsorbées à l'équilibre, et à l'instant (t) respectivement ;

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse de l'équation du pseudo premier ordre ;

t (min): temps de contact.

La constante de vitesse d'adsorption (k_1) peut être déterminée expérimentalement en traçant $\ln (Q_e - Q_t) = f(t)$ (Hefne et al. 2008 ; Barkat et al., 2014 ; Suryadi et al., 2015).

b- Cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre de (Ho et Mckay, 1999), appliqué avec succès à l'adsorption des ions métalliques, est donné par les équations (IV.7) et (IV.8):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{IV.7})$$

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{IV.8})$$

Où Q_t et Q_e (mg / g) sont les quantités de l'ion métallique adsorbées à l'équilibre et à l'instant (t) respectivement; k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de l'équation du pseudo -second ordre ; t (min) est le temps de contact.

Le tracé de $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ donne une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2}$

La cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile de Maghnia, a été testée par les deux modèles cinétiques. Cependant, seul le modèle pseudo -second ordre décrit de manière satisfaisante l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile de Maghnia.

IV.4.2 Modélisation de l'adsorption

L'équilibre d'adsorption d'un système entre la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des solutions. Il est décrit par l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont établies en mettant en contact une masse constante de matériau (1g) avec 100 mL de solution de métal à différentes concentrations (10, 20, 40, 60, 80 et 100 mg/L) pour le Pb^{2+} et le Zn^{2+} . Le pH initial des solutions est fixé à 5 dans le cas de l'élimination des ions Pb^{2+} et à 6 dans le cas de l'élimination des ions Zn^{2+} . Après une agitation d'une heure à 25°C, les suspensions argileuses ont été centrifugées et les filtrats analysés.

Parmi un grand nombre de modèle, nous avons appliqué, dans notre étude les 3 modèles empiriques les plus utilisés. Le modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Temkin.

a- Modèle de Freundlich :

Il est donné par l'équation suivante :

$$Q_{ad} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV.9})$$

Q_{ad} (mg/g) : est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant;

C_e (mg/L) : est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre ;

K_F (L/g): est la constante de Freundlich qui indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation (IV.9) donne l'équation suivante:

$$\ln Q_{ad} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.10)$$

b- Modèle de Langmuir:

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$Q_{ad} = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV. 11)$$

Q_{ad} et Q_m (mg/g): sont la capacité d'adsorption et la capacité d'adsorption maximale respectivement ;

C_e (mg/L): est la concentration du soluté à l'équilibre ;

K_L (L/g): est la constante d'équilibre d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (IV. 11) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_{ad}} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{Langmuir -1-} \quad (IV. 12)$$

c-Modèle de Temkin: a été utilisée sous la forme suivante :

$$Q_{ad} = \frac{R.T}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (IV.13)$$

Q_{ad} (mg/g): est la quantité d'ions métalliques adsorbés ;

C_e (mg/L): est la concentration du soluté à l'équilibre ;

R (8.314J/mol K): est la constante universelle des gaz parfaits ;

T (K) : température absolue;

b_T (J/mol): est lié à la chaleur de l'adsorption;

K_T (L/mg): est la constante de liaison à l'équilibre

IV.4.3 Etude Thermodynamique

Afin d'observer l'effet de la température du milieu sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} .

L'adsorption a été réalisée en mélangeant 1g d'argile brute avec 100 mL des solutions aqueuses de Pb^{2+} et Zn^{2+} à différentes températures (20, 25, 30, 35 et 40°C).

L'équilibre thermodynamique de l'adsorption est relié la variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG^0), à la variation de l'enthalpie standard (ΔH^0), et à la variation d'entropie standard (ΔS^0).

Ces grandeurs thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) décrivent le comportement thermodynamique de l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par adsorption sur l'argile brute de Maghnia. Elles sont déterminées à l'aide des équations suivantes :(Souza et al., 2007 ; Pehlivan et Arslan, 2007; Chegrouche et al., 2009 ; Shahryari et al., 2009).

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (IV. 14)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (IV. 15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (IV. 16)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (IV. 17)$$

T (K): est la température ;

R (8,314 J/mol K⁻¹): est la constante des gaz parfait ;

K_d (L /g): est le coefficient de distribution de la quantité du soluté adsorbée sur la quantité du soluté à l'équilibre;

C_i et C_e (mg/L): sont respectivement les concentrations initiale et celle en solution à l'équilibre;

V (L) est le volume de la solution;

m (g): la masse de l'argile.

IV.4.4 Etude de la désorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}

Dans le but d'évaluer la réversibilité de l'adsorption de nos systèmes et de pouvoir réutiliser l'argile (régénération), nous avons examiné l'adsorption suivie d'une désorption des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} , dans les mêmes conditions expérimentales.

Un volume de 100 mL de solution aqueuses de Pb^{2+} et Zn^{2+} à la concentration de 10 mg/L est mis en contact avec 1g d'argile de Maghnia brute pour des valeurs de pH variant entre 2 et 8, un temps de contact de 1h à 25°C.

La phase solide, récupérée et séchée à l'air libre, est mise en contact avec 100 mL de l'eau distillée. Le mélange est agité pendant une heure.

IV.5 Applications aux solutions réelles (effluents)

Dans le but d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'argile d'une part et, d'autre part l'application de nos conditions expérimentales optimales, obtenues lors de l'étude de l'effet des principaux paramètres sur l'élimination des ions métalliques à partir des solutions aqueuses, au milieu réel, nous avons adopté le schéma expérimental comme suit :

- a- **Etape 1** : application stricte des résultats expérimentaux obtenus, en solution aqueuse, au milieu réel ;
- b- **Etape 2** : dans le but d'améliorer les pourcentages (%) d'élimination, utilisation d'une « nouvelle masse » d'argile ;
- c- **Etape 3** : essai sur site de l'ENPEC (Oued Semmar, Alger)

IV.5.1 Lieu et site d'étude

Les effluents que nous avons étudiés dans ce travail proviennent de 2 principaux sites.

a- Site de l'ENPEC (Oued Semmar, Alger)

Le premier site d'étude a été choisi par rapport aux rejets liquides de l'unité de production Nationale des Produits d'électrochimie (ENPEC). Il est situé dans la zone industrielle d'Oued Semmar (Est, W. d' Alger) et dont l'activité principale est la production et la commercialisation des batteries de démarrage au plomb.

b-Site du LRC-ONEDD (Ben Aknoun Alger)

Le deuxième site a été choisi sur la base de la forte concentration de métaux lourds présents dans les rejets liquides générés par le Laboratoire Régional Centre de l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable, Ben Aknoun (LRC-ONEDD), Alger.

L'ONEDD est un établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC), sous la tutelle du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) (Décret exécutif n° 02-115 du 03 avril 2002).

c-Prélèvement et analyses des effluents

Les prélèvements, dans le cas du premier site, sont effectués selon la méthode instantanée, au niveau du collecteur (un bassin) de toutes les eaux usées de l'entreprise, avant d'être rejetées dans

le milieu naturel.

Les échantillons prélevés ont été stockés dans des récipients en polyéthylène préalablement nettoyés selon le protocole standard. Les principaux paramètres physico-chimiques sont mesurés soit sur site (la température, le pH), soit au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie-USTHB (conductivité électrique, turbidité). Les échantillons prélevés subissent, ensuite, une minéralisation selon un mode opératoire bien établi (Rodier et al., 2009).

Dans le cas du deuxième site, l'effluent a été gracieusement offert par L'ONEDD, sous forme d'échantillons minéralisés.

IV.6 Elimination des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les rejets liquides (effluents)

Dans cette partie de notre étude, nous avons réalisé, sur une période allant de 2013 à 2016, un travail expérimental comparatif entre les solutions aqueuses (milieu synthétique) et les effluents (milieu réel).

A cet égard, l'objectif de cette étude était l'utilisation d'argiles brutes en tant qu'adsorbants pour le traitement des déchets liquides à haute teneur en ions Pb^{2+} provenant des effluents rejetés par le processus de production des batteries (O.S.) et l'élimination des ions Zn^{2+} ions présents dans l'effluent liquide généré par le "Laboratoire Régional Centre de l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable, Ben Aknoun (LRC-ONEDD), Alger.

L'objet étant de satisfaire aux normes Algérienne et celles de l'OMS.

V.6.1 Essai à l'échelle semi pilote: cas de l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent

L'étude d'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent de Oued Semmar a été examinée, à une échelle supérieure, comme suit :

Mise en contact de 6,8 L de l'effluent avec 68 g d'argile brute de Maghnia (rapport solide/liquide = 10g / 1L). L'agitation est réalisée dans un petit bassin en verre dont les dimensions sont:

-Longueur: 27 cm; - largeur: 24 cm; - hauteur : 10,5 cm, le pH égal à 5 sous une température de 25,5 °C pour des temps de contact de 10 à 180 min.

V.7 Essai sur site de l'ENPEC (Oued Semmar, Alger): cas de l'élimination des ions Pb^{2+} (année 2017)

Afin d'estimer l'efficacité du traitement avec l'argile brute de Maghnia, un essai d'élimination des ions Pb^{2+} est réalisé sur site. L'agitation est effectuée dans le premier bassin du site de l'usine (avant le bassin de neutralisation), les dimensions ont été choisies selon la quantité d'argile disponible. Les prélèvements ont été réalisés avant et après traitement. La température de l'effluent a été trouvée comprise entre 31,5°C et 36°C.

Chapitre V

Résultats et discussion

Chapitre V Résultats et discussion

V. 1 Caractérisation de l'argile brute de Maghnia

La caractérisation de l'argile de Maghnia a été effectuée en utilisant des protocoles issus de la littérature (Eslinger et Peaver, 1988 ; Barkat et al. 2014 ; Moore et Reynolds, 1989). Le but de cette caractérisation est d'approfondir la connaissance de cette argile (ses constituants) afin de faciliter l'interprétation des résultats.

V.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'argile brute de Maghnia

Le travail expérimental a été mené sur 2 lots, différents, d'argile.

a- pH de la suspension argileuse:

Le pH de la suspension argileuse de Maghnia a une valeur de 9.97 et 10.2 pour le premier et le deuxième lot respectivement. Cependant, quatre différentes valeurs de pH (10.05, 8.35, 6.2 et 6) sont signalées dans la littérature concernant l'argile de Maghnia (Kouloughli, 2007 ; Amokrane et Nibou, 2010 ; Achour et Youcef, 2003 ; Barkat et al., 2014).

b- Taux des carbonates :

Le taux des carbonates mesuré sur l'argile brute (24,6 %) est assez important en CaCO_3 . La comparaison avec les valeurs données sur le tableau V.1, on note que notre échantillon est probablement riche en argile marneuse ou argile limoneuse.

Tableau V.1 Classification des sols selon la teneur en CaCO_3

CaCO_3 (%)	Nature du sol
0 - 10	Argile
10 - 30	Argile marneuse ou limoneuse
30 - 70	Marne
70 - 90	Calcaire marneux

c-La capacité d'échange cationique (CEC) :

La valeur de la CEC de l'échantillon brut est égale à **66,66** mol eq / Kg, tableau V.2. Cette valeur est inférieure à celles généralement admises pour des smectites de 80 à 120. Cependant, elle est plus élevée à celle des illites de 10 à 40 mol eq/ kg (Bardon, 1983).

Tableau V.2 Caractéristiques physico chimiques de l'argile brute de Maghnia

pH	CaCO ₃ (%)	Humidité résiduelle (%)	CEC meq /100g	Diamètre moyen des particules (µm)
10,2 ± 0,1	24,6	10,5	66,66	96,75

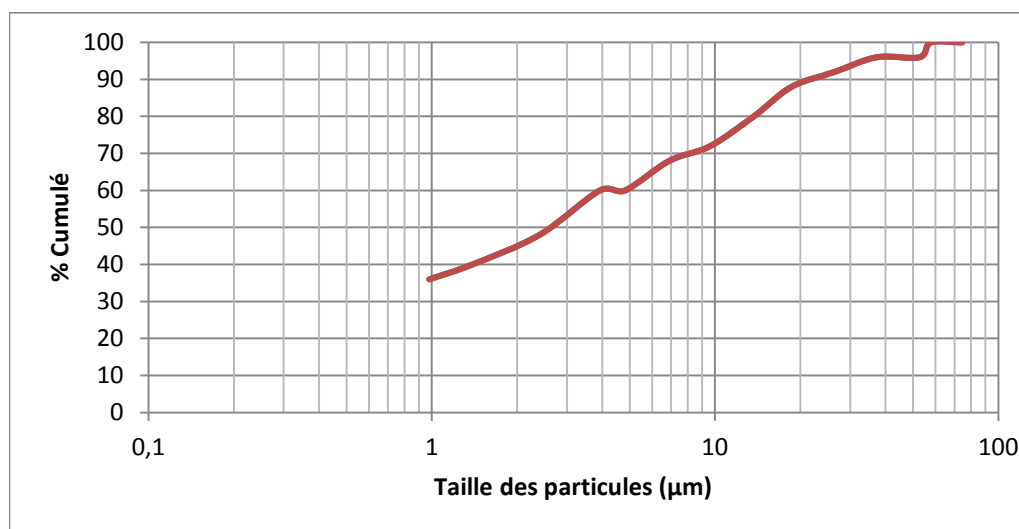
V.1.2 Analyse granulométrique de l'argile brute de Maghnia

a- Méthode de la sédimentométrie de l'argile (premier lô)

L'analyse granulométrique est une technique qui permet de mettre en évidence les différentes fractions (% de leurs constituants, taille des particules) (Kouloughli, 2007 ; Guerraoui et al., 2008 ; Sebel, 2013)

L'analyse granulométrique montre les pourcentages des différentes fractions argileuses, sableuses et limoneuses contenues dans la poudre de l'argile brute de Maghnia (premier lô)

Cet échantillon est composé de 40 % d'argile (fraction < 2 µm), 48 % de limon (fraction comprise entre 2 µm et 50 µm) et de 4 % de sable (fraction comprise entre 50 µm et 2000µm).

**Fig. V.1** Courbe granulométrique de l'argile brute utilisée

b - Analyse granulométrique par diffraction laser du deuxième lô d'argile

La courbe d'analyse granulométrique de l'échantillon d'argile (deuxième lô) est représentée sur la Fig. V.2. Les principales données issues de cette analyse sont classées dans le tableau V.3.

Nous remarquons que la distribution des tailles des particules est hétérogène, ainsi l'échantillon contient deux catégories de population caractérisées chacune par un pic. La présence de fines particules se situe entre 1 et 10 μm et de particules de taille mélangée (moyenne et grosse) entre 10 et 300 μm . Le paramètre D10 est déduit du cumulé en volume. Par exemple si D10 est de 16,92 μm , cela signifie que 10 % des particules ont un diamètre (en volume) inférieur à 16,92 μm (Samake, 2008 ; Kadouche, 2013). La valeur du coefficient d'uniformité, égale à 1, permet d'affirmer que ce matériau est constitué de particules uniformes, ce qui est confirmé par le MEB. La taille moyenne des particules d'argile utilisée avoisine les 96 μm .

Tableau V.3 Paramètres fournis par l'analyse granulométriques de l'échantillon analysé

Paramètres	Uniformité	Diamètre moyen (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Valeurs	1	96,749	16,920	64,619	237,405

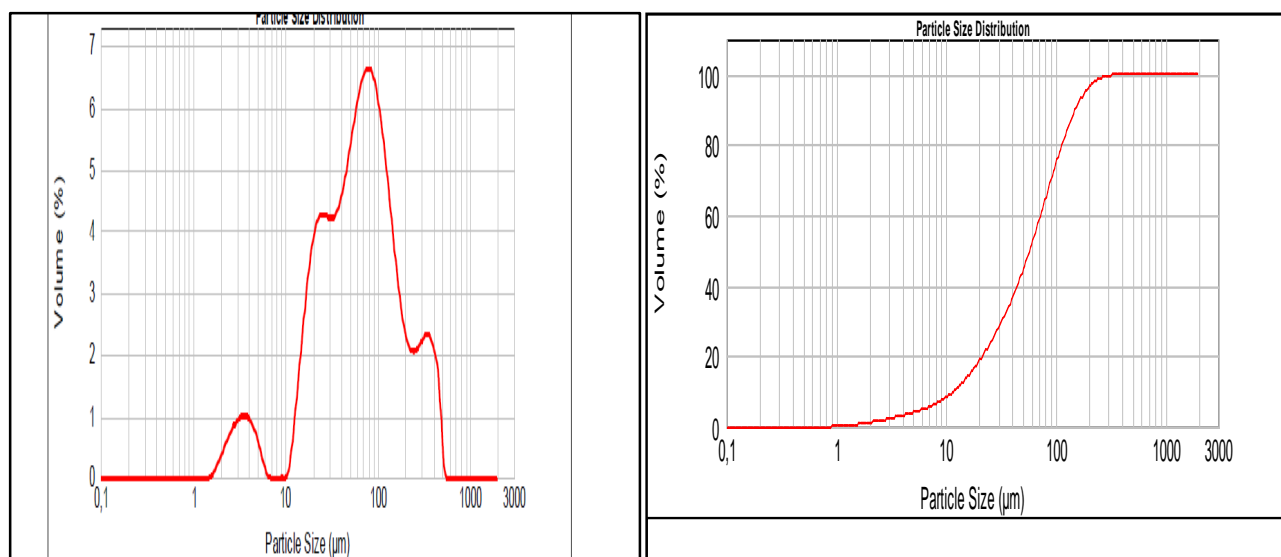


Fig. V.2 Distribution granulométrique en volume de l'argile brute de Maghnia

V.1.3 Composition chimique de l'argile de Maghnia

a - Argile du premier lot

Les résultats de la composition chimique de l'argile brute et activée de Maghnia, sont présentés dans le tableau V.4.

Les constituants prédominants sont la silice (SiO_2 : 63,92- 58,08 %), l'alumine (Al_2O_3 :16,87- 17,94 %), les oxydes (MgO ; K_2O ; CaO ; Na_2O ; TiO_2) dans des proportions faibles comprises entre 0,19 – 3,59 % et 0,33- 4,32 % dans le cas de l'argile brute et activée respectivement.

Les cations majoritaires sont le magnésium et le fer qui peuvent être considérés comme substituant dans le réseau cristallin de cette argile, ainsi que le potassium, le sodium et le calcium qui occupent la position inter feuillet.

Les deux échantillons (brute et activée) contiennent une quantité notable de K_2O , ceci est tout à fait cohérent avec la présence d'une phase d'illite (Arbaoui et Boucherit, 2014 ; Jozja, 2003).

Le magnésium dont le pourcentage est de 3,23 % en MgO peut remplacer l'aluminium dans les feuillets octaédriques. Sa concentration ne diminue pas, cela prouve qu'il est situé dans les positions « d'aluminium » dans la couche octaédrique et non pas dans l'espace inter feuillet.

La substitution des ions Al^{3+} par Mg^{2+} dans les feuillets octaédriques affecte la charge de la couche qui augmente la CEC de l'argile (Churchman et al., 2002).

Tableau V.4 Analyse par fluorescence X de l'argile de Maghnia brute, activée:
Analyse quantifiée sous forme d'oxydes.

Composé	Argile brute (%)	Argile activée (%)	Argile brute (%) (ENOF)
SiO_2	63,92	58,08	52 - 60
Al_2O_3	16,87	17,94	16 - 22
Fe_2O_3	02,31	4,55	0 - 2
CaO	00,55	00,80	0,75 - 1,30
MgO	03,23	4,32	2,20 - 4,49
K_2O	02,29	2,57	0,60 - 1,74
Na_2O	03,59	00,80	1 - 2
TiO_2	00,19	00,33	-
P_2O_5	00,03	-	-
Total	92,98	89,39	72,55 - 93,53

b - Argile du deuxième lô

L'examen de la composition chimique des résultats de l'argile brute et brute polluées par les ions Pb^{2+} et Zn^{2+} réalisé au CETIM (Centre d'étude et des services Technologiques de l'industrie des Matériaux de construction), montre que les constituants prédominants sont la silice (SiO_2 : 62,63 ; 61,0 et 62,4 %), l'alumine (Al_2O_3 : 16,96 ; 17,6 et 17,41 %) des trois échantillons d'argiles brutes (naturelle, polluée par Pb^{2+} et polluée par Zn^{2+}) respectivement, des oxydes (Fe_2O_3 ; K_2O ; CaO ; MgO ; Na_2O) dans des proportions comprises entre 2.24 – 1.06 %.

La présence de Ca^{2+} (CaO), un compensateur de cation, peut être due à la calcite ($CaCO_3$) ou à la dolomite $MgCa (CO_3)_2$.

Tableau V.5 Analyse par fluorescence X de l'argile de Maghnia brute ainsi que brute polluée par les ions Pb^{2+} et Zn^{2+} : Analyse quantifiée sous forme d'oxydes

Composé	Maghnia brute (%)	Maghnia brute -Pb (%)	Maghnia brute – Zn (%)
SiO ₂	62,626	61,006	62,4
Al ₂ O ₃	16,96	17,6	17,407
Fe ₂ O ₃	2,242	1,93	1,72
CaO	1,415	1,313	1,099
Na ₂ O	1,058	0,756	0,620
MgO	1,308	1,685	1,462
K ₂ O	2,041	1,595	1,401
Rb ₂ O	0,197	0,010	0,010
Cl	0,119	0,190	-
SO ₃	0,107	0,186	0,010
PbO	-	0,721	-
ZnO	-	-	0,549
Total	88,07	86,99	86,68

V.1.4 Point de charge nulle (PCN) de l'argile brute de Maghnia

Le point de charge nulle (PCN) est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité (Pechneyuk, 1999).

Les résultats de pH_{PCN} sont présentés sur la Fig. V.3. D'après cette courbe, les valeurs du pH final (pH_f) augmentent avec les valeurs du pH initial (pH_i) dans l'intervalle 2 - 5. Au-delà, le pH_f est maintenu constant en faisant varier le pH_i de 5 à 11. Le plateau ainsi formé reflète le changement de la charge de surface de l'argile du positif vers le négatif. Le pH_{PCN} de l'argile de Maghnia (deuxième lô) est de $6,3 \pm 0,1$.

L'exploitation de la valeur de pH_{PCN} permettra de prévoir la charge protonique (Q_H). Cette charge peut être positive ($pH < PCN$), négative ($pH > PCN$) ou nulle lorsque $pH = PCN$

L'exploitation de la valeur de pH_{PCN} permettra de prévoir la charge de l'adsorbant à un pH de solution donné. Pour un pH inférieur au pH_{PCN} de l'adsorbant, celui-ci se charge positivement en captant les protons du milieu acide; pour des valeurs du pH supérieures au pH_{PCN} , l'adsorbant se charge négativement en captant les OH^- du milieu et pour un pH égal au pH_{PCN} , la charge de surface nette sur l'adsorbant est nulle (Duc, 2002; Konicki et al., 2013; Sabel, 2013).

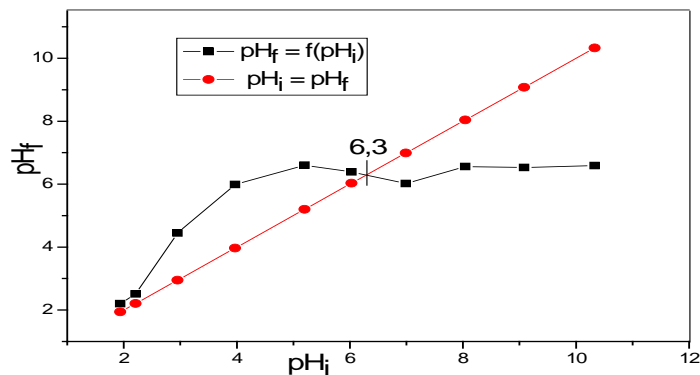


Fig. V.3 Détermination du pH_{PCN} de l'argile brute de Maghnia
(Solution de KNO_3 0.01M, argile : 0.05g ; temps de contact: 48 heures)

V.1.5 Résultats de la diffraction des rayons X (RDX)

a- Argile du premier lô

Les diffractogrammes de l'argile (brute, activée et brute polluée par des solutions chargées en ions Pb^{2+} et Zn^{2+}) du premier lô sont présentés sur la Fig.V.4 (a, b, c, d).

Les réflexions centrées à 2θ : 21° , 26.64° et 50° révèlent la présence du quartz comme impureté cristalline majeure (Barkat et al., 2014 ; Shehata, 2016).

La présence de la montmorillonite est caractérisée par plusieurs pics, respectivement à 2θ : 5.78° , 19.9° , 35° , 55° et 62° pour les deux types d'argiles (Moore et Reynolds, 1989 ; Barkat et al., 2014).

Le diffractogramme de l'argile brute mise en contact avec la solution de l'effluent contenant des ions Pb^{2+} (rejet d'Oued Semmar) ne semble pas avoir subi des changements notables excepté l'apparition d'un pic à $2\theta = 29^\circ$ et qui correspond à un composé NaNO (Nitratine), peut être associé à un processus d'échange cationique entre l'argile et la solution Fig. V.4c.

Quant à la contamination de l'argile brute par la solution contenant des ions Zn^{2+} (effluent ONEDD) ne montre pas de modifications Fig. V.4d.

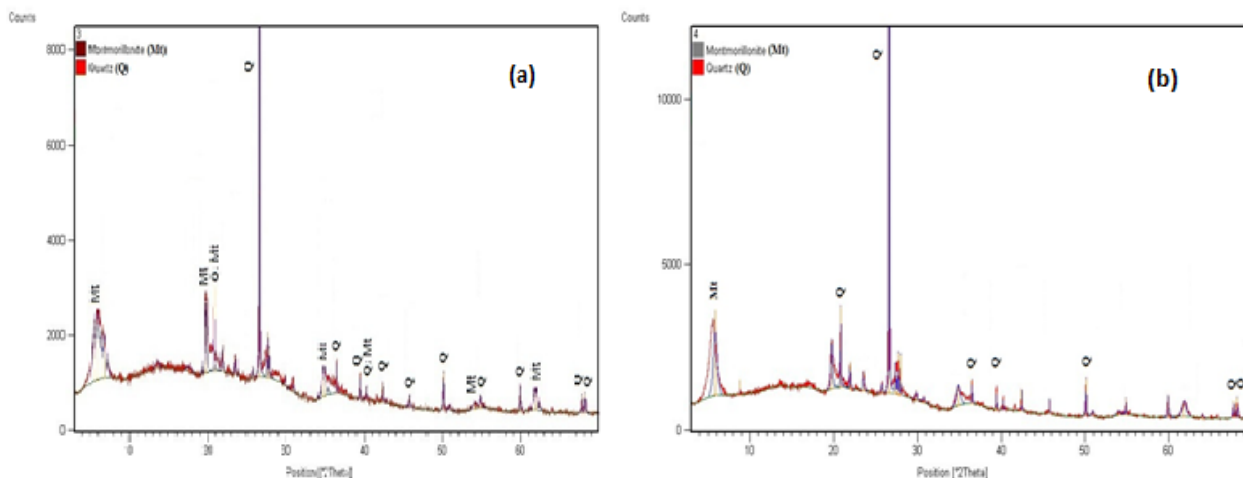


Fig. V.4 (a et b) Diffractogrammes de l’argile: (a)-brute ; (b) - activée (Q : Quartz ; Mt : Montmorillonite)

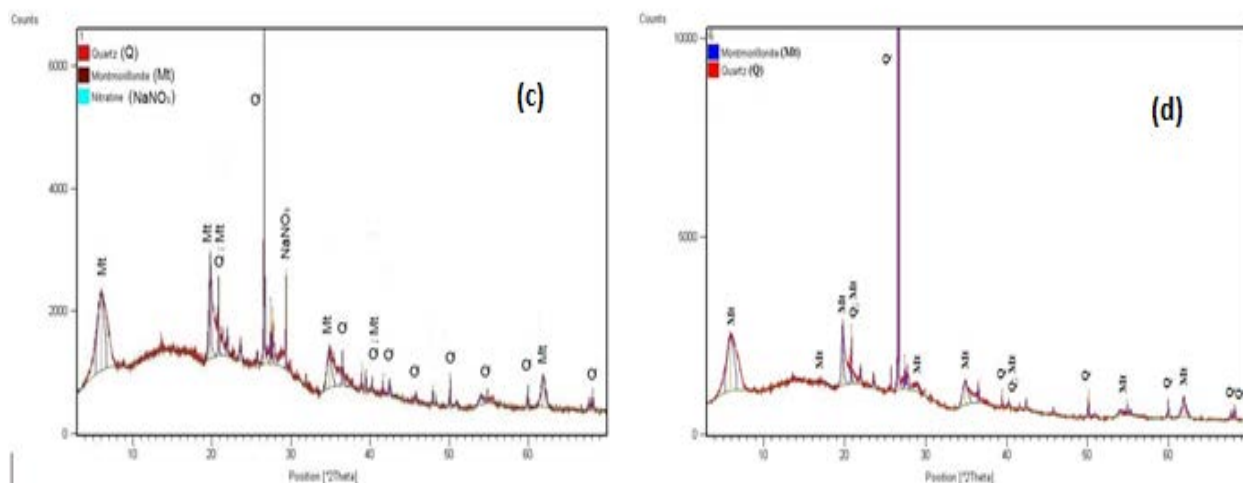


Fig. V.4 (c et d) Diffractogrammes de l’argile: (c) - de brute polluée par des solutions chargées en ions Pb^{2+} ; (d) - brute polluée par des solutions chargées en ions Zn^{2+} (Q : Quartz ; Mt : Montmorillonite)

b- Argile du deuxième lô

Dans le cas de l’échantillon du deuxième lô, les diffractogrammes de rayons X, Fig.V.5 (a, b) ont été obtenus à partir d’une poudre désorientée et un échantillon d’une préparation orientée (fraction < 2 μm). Le diffractogramme Fig.V.5a, est dominé par des lignes de montmorillonite à $d = 13.18$ et 4.36 \AA (JCPDS 13 - 259), d’où l’intensification de cette raie dans le cas de l’échantillon orienté, Fig. V.5b. Le pourcentage de la montmorillonite est de 24,4 %, de l’illite (35,8 %), du quartz (6,8 %) et du magnésium calcite (26,0 %). L’apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz, vers $2\theta = 9.90^\circ$ correspond à $d = 8.93 \text{ \AA}$, peut être attribuée à l’illite (illite – montmorillonite), (JCPDS 35- 0652) et $2\theta =$

12.3° correspond à $d = 6.58 \text{ \AA}$ peut être attribué à la kaolinite, (JCPDS 29 – 1490) ; La disparition de quelques pics correspond à des impuretés, comme la calcite à 2.25Å qui correspond à $2\theta = 39.94$.

Le tableau V.6 montre le décalage vers les petites valeurs des 2-theta pour l'échantillon orienté.

Ces résultats sont confirmés par ceux de la littérature montrant que l'argile de Maghnia est constituée de :

- montmorillonite (65 à 70%) ; - quartz (15 à 20 %) ; - feldspaths (5 à 10 %) ; - Illite (1 à 2 %) ; illite - smectite (faibles quantités) et Calcite (1 à 2%) (Arbaoui et Boucherit, 2014).

Tableau V.6 Résultats de l'analyse DRX sur poudre et lame orientée: positions des compositions minérales contenues dans les deux échantillons d'argile de Maghnia

Echantillon désorienté		Echantillon orienté	
2-theta	d-spacing	2-theta	Espace inter-réticulaire : d (Å)
-	-	3,26	27,080
6,70	13,18	6,46	13,671
-	-	9,90	8,927
-	-	13,44	6,583
14,14	6,258	14,74	6,005
-	-	18,14	4,886
20,32	4,367	20,92	4,243
21,34	4,160	-	-
21,72	4,088	-	-
22,46	3,955	22,02	4,033
-	-	23,08	3,850
24,12	3,687	-	-
24,76	3,593	24,68	3,604
27,14	3,283	27,76	3,211
28,20	3,162	28,88	3,089
-	-	30,90	2,891
35,38	2,535	35,94	2,497
36,98	2,429	-	-
39,94	2,255	-	-
42,90	2,106	42,68	2,117
46,24	1,962	-	-
50,60	1,803	50,96	1,790
55,34	1,659	-	-
60,42	1,531	60,78	1,523
62,36	1,488	62,80	1,478

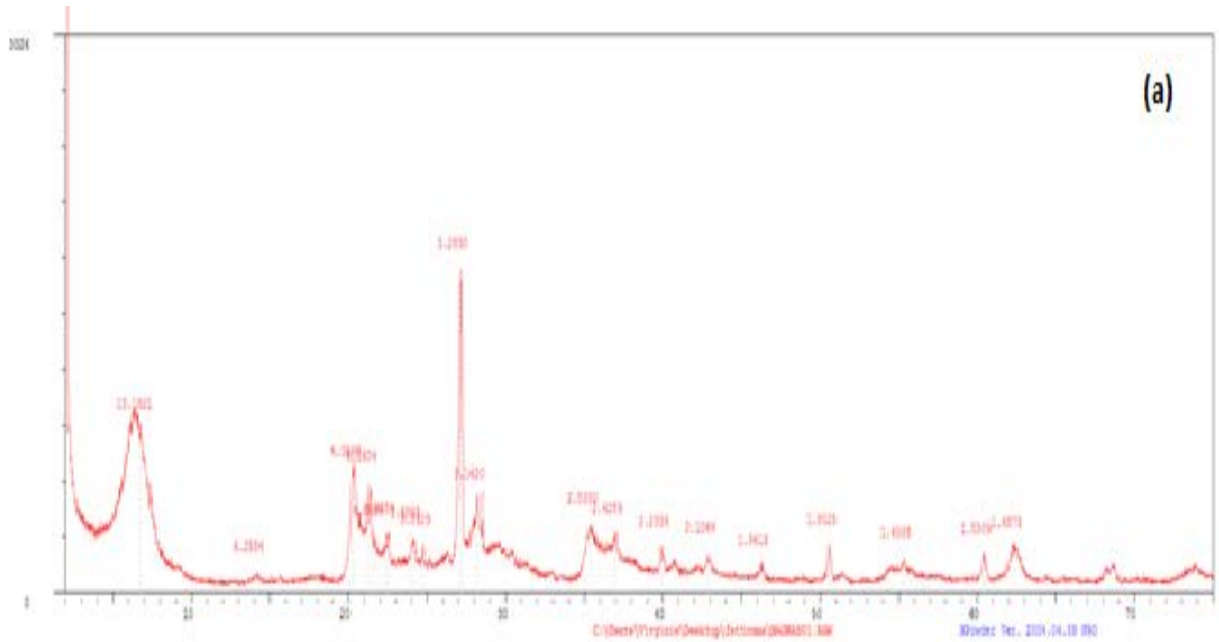


Fig. V.5 (a) Diffractogramme de l’argile brute de Maghnia par la méthode des poudres

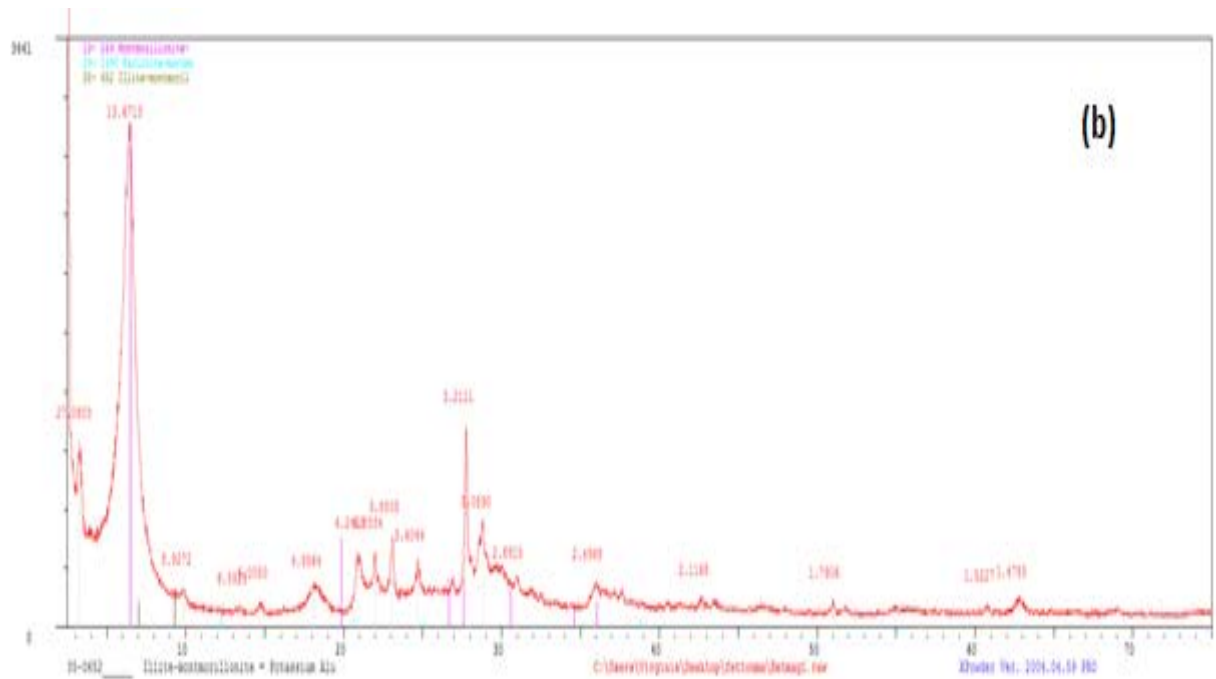


Figure V.5 (b) Diffractogramme de l’argile brute de Maghnia par la méthode des lames orientées

V.1.6 Résultat de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

a-Argile du premier lô

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des longueurs d'onde (λ) comprises entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Les spectres dans l'infrarouge moyen d'un minéral apportent toujours des informations importantes sur les groupements fonctionnels qui le constituent. La plupart des bandes caractéristiques des minéraux se rencontrent dans la zone moyenne du spectre infrarouge (Ostroumov et al., 2000).

Dans le cas des argiles, le rayonnement absorbé selon les fréquences de vibrations de leurs composés cristallins permet de mettre en évidence les bandes d'absorption des liaisons dans les groupes suivants :

- O-H dans H_2O d'hydratation ou de coordination ;
- O - Mg dans les octaèdres
- Si-Al et Si-O-Si dans les tétraèdres (Velde, 1992)

Pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation

Les résultats de l'analyse par IR-TF, Fig.V.6 (a, b, c, d) sont regroupés dans le tableau V.7. L'attribution des bandes est basée sur des études antérieures (Caillière et al., 1982 ; Van Der Marcel et Spacher, 1979).

Tableau V.7 Bandes caractéristiques de l'argile étudiée

Argile brute	Argile activée	Brute - Pb^{2+}	Brute - Zn^{2+}	Attribution
-	-	3623.79	3624.37	Vibration OH^-
3437.26	3434.74	3435.82	3435.11	OH (H_2O hydratation)
2922.61	2924.23	-	-	CH_3
1638.89	1636.81	1638.81	1637.13	Déformation (H_2O)
1384.39	1384.73- 1449.6	-	1384.44	Déformation (CaCO_3)
1034.41	1035.72	1033.52	1034.47	Vibration d'élongation : Si-O et Si-O-Si
-	873.88	-	-	Vibration de déformation: Si-O-M (M : Fe, Mg, Al)
-	779.23	796.83- 626.17	796.71- 627.29	Vibration déformation: Si-O et Si-O-Si
-	526.74	521.08- 465.47	522.53- 466.84	Vibration déformation: Si - O-Al

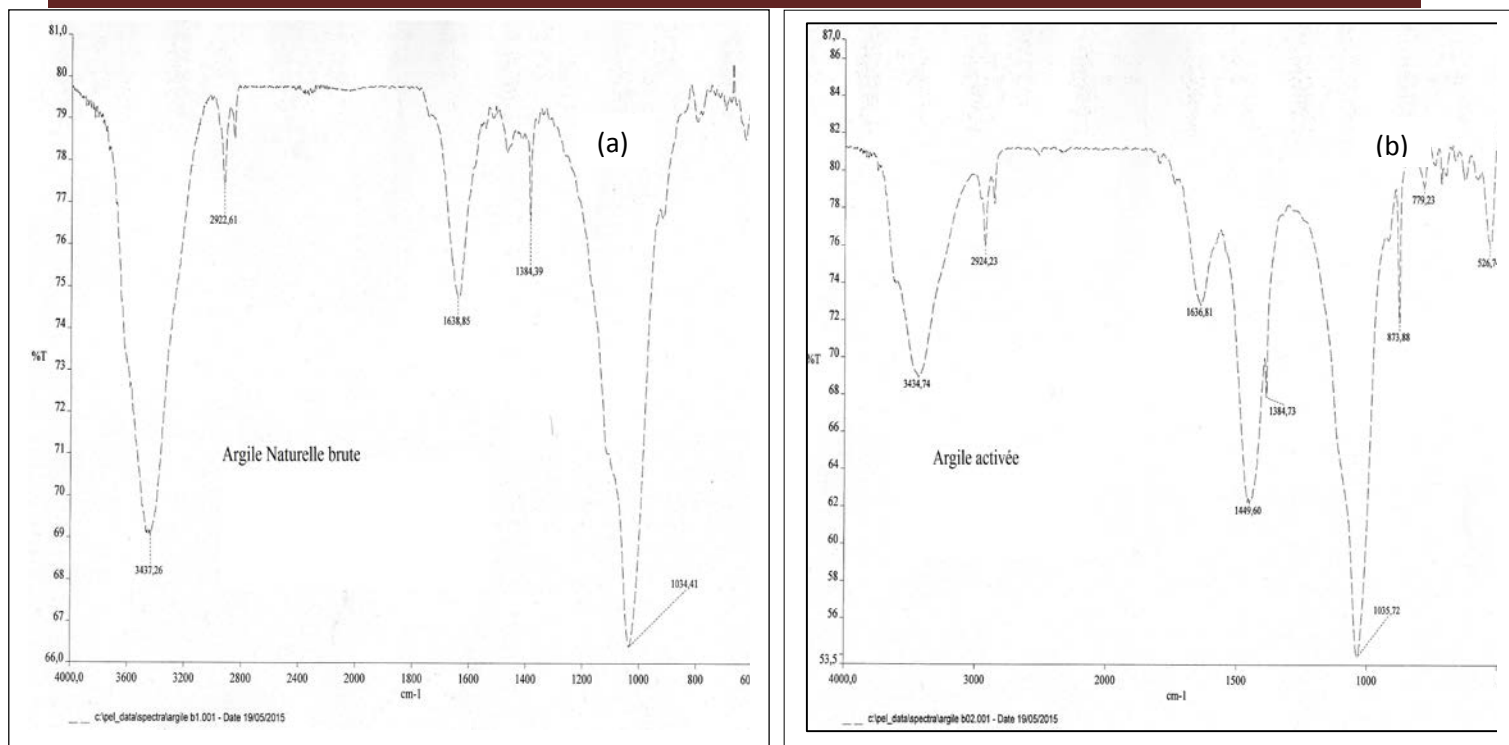


Fig. V.6 (a, b) Spectre IR de l'argile : (a) - brute et : (b) – activée

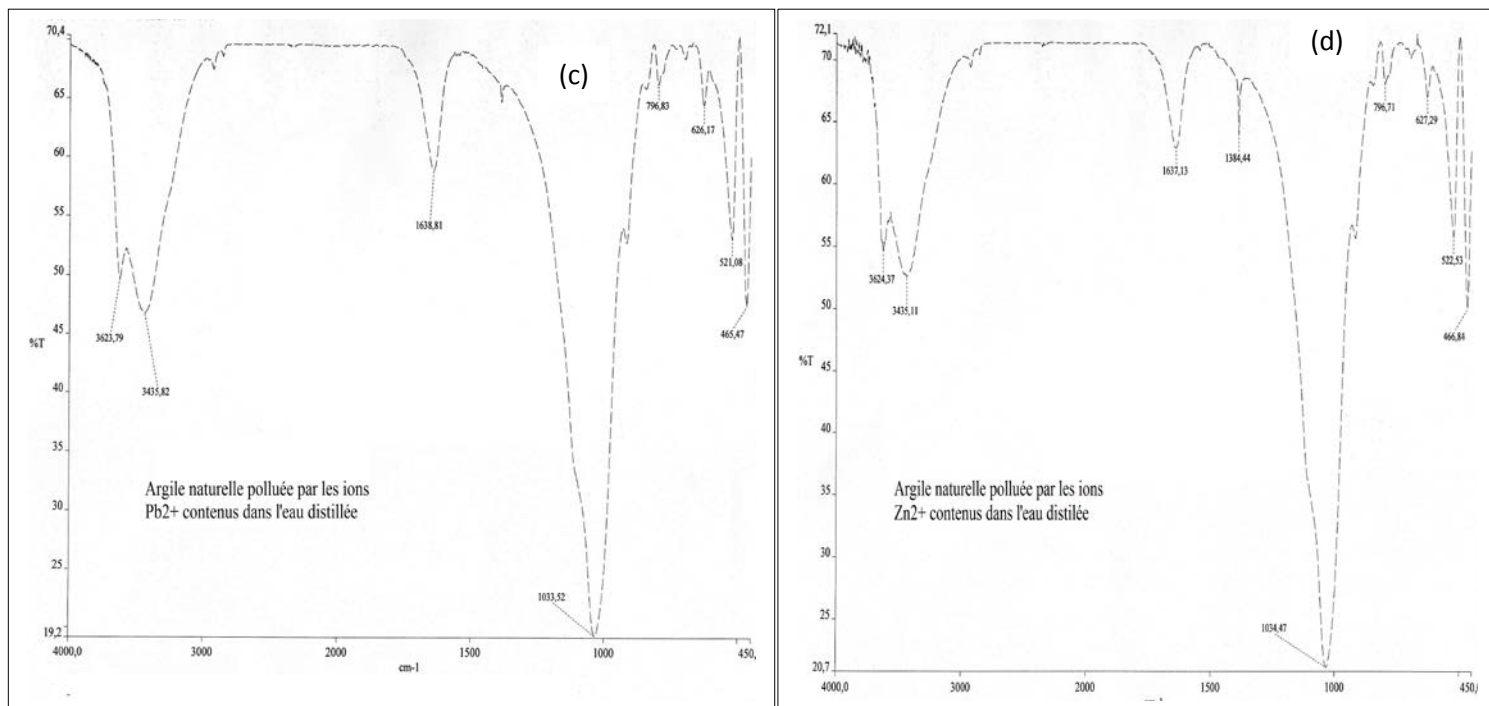


Fig. V. 6 (c, d) Spectre IR de l'argile brute polluée avec les ions: (c) - Pb^{2+} et: (d) - Zn^{2+}

b-Argile du deuxième lôt

La Fig. V.7 présente les spectres IR superposés des trois échantillons de l'argile brute traitée par HCl et H_2O_2 et brute polluée par les ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent d'Oued Essemar de 2016. Les spectres

révèlent des bandes dues aux vibrations des groupements OH (3619.2 et 3410.6 cm^{-1}) et SiO (1002.57 cm^{-1}). Le Second pic à 1637.77 cm^{-1} a montré la présence d'eau absorbée pour les trois types d'argiles (1635 pour une montmorillonite pure) (Caillière et al., 1982).

L'apparition d'une bande à $1378,64$ dans le cas de l'argile brute polluée par les ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent qui peut être attribuée à la calcite, (le mode d'élongation à 1424 cm^{-1} est attribué à la présence de carbonate ; Samaké et al., 2012).

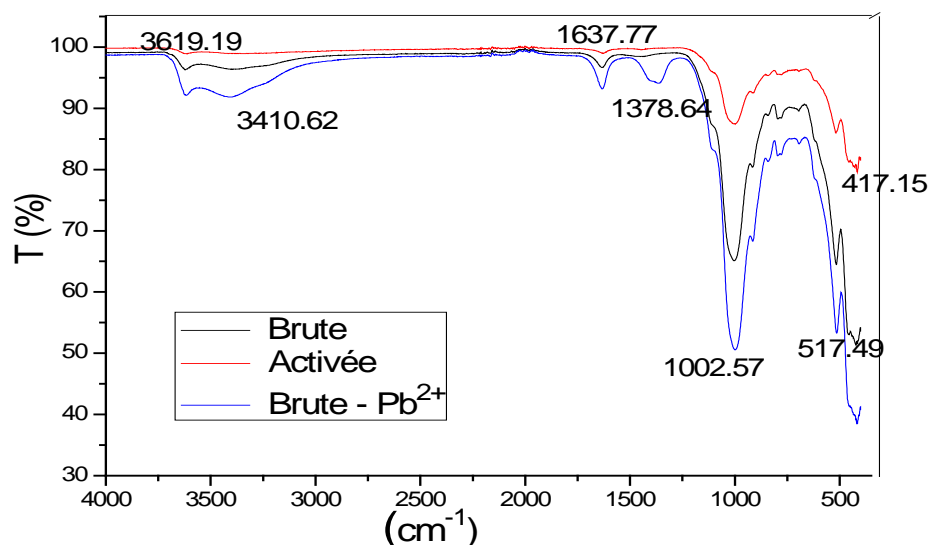


Fig. V.7 Spectres IRTF de l'argile de Magnhia:
(a) - brute, (b) - activée et: (c) – brute - Pb^{2+}

V.1.7 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)

a-Argile du premier lô

La figure V.8 présente le micrographe de l'argile brute de Magnhia (premier lô).

L'analyse morphologique montre une large distribution des grains, de forme homogènes et de différentes dimensions approximativement de $4.28 \mu\text{m}$ à $35.78 \mu\text{m}$ de diamètre.

Le MEB assisté d'une microsonde électronique (EDX), nous a permis d'apprécier qualitativement la composition chimique élémentaire majoritaire de l'argile étudiée. Comme on pouvait s'y attendre, cette argile est composée principalement du silicium, d'oxygène et d'aluminium (pics majoritaires). On remarque aussi la présence de magnésium, du potassium, du fer et du sodium comme cations majoritaires dans cet échantillon, tableau V.8.

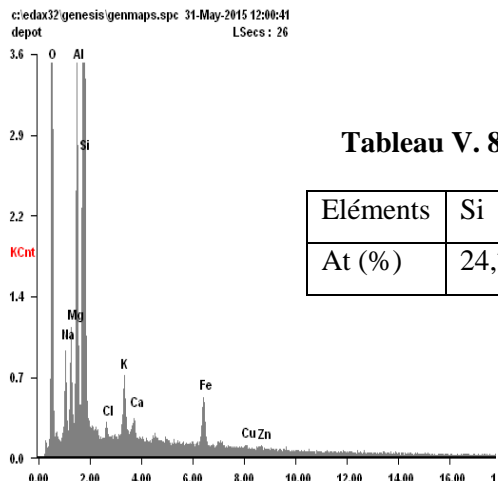


Tableau V. 8 Analyse EDAX en composition atomique de l’argile brute de Maghnia

Eléments	Si	Al	O	Na	Mg	Fe	K	Ca	C	Cu
At (%)	24,71	8,33	56,89	3,95	3,07	1,20	1,03	0,35	0,15	0,15

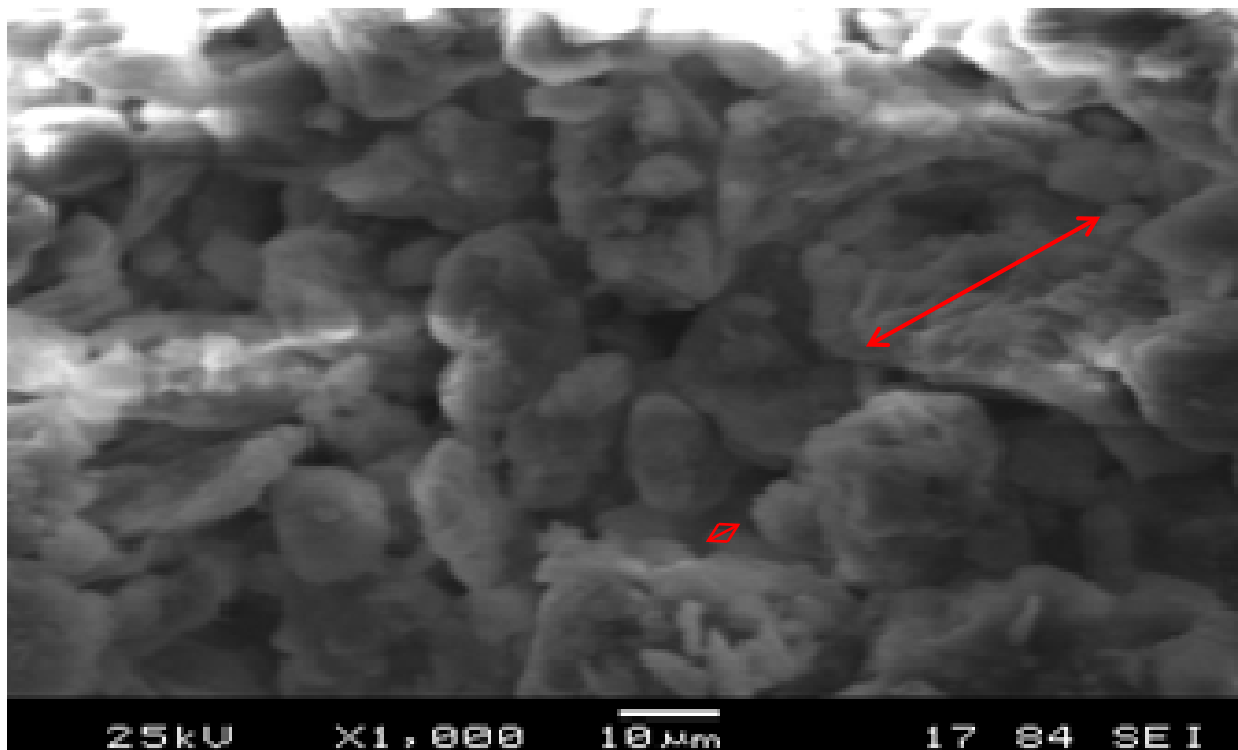


Fig.V.8 Micrographie MEB d’un échantillon de l’argile brute (x100) et (x 1000)

b-Argile du deuxième lô

L’observation du micrographe de l’argile brute et activée présenté sur la Fig. V.9 (a et b) révèle que ces poudres existent sous forme généralement uniformes de tailles plus ou moins mélangées dans le cas de l’argile brute, approximativement de 11 μm à 111,11 μm.

La comparaison entre les figures montre que l'argile activée présente des pores plus ou moins homogènes, ainsi qu'un écartement des feuillets plus accentué, Fig. V.9 b. Les grains d'argile de Maghnia sont clairement visibles ainsi que les espaces inter agrégats dans l'échantillon de l'argile brute que activée.

L'analyse EDX effectuée sur ces poudres indique qu'elles se composent principalement du silicium, d'oxygène et d'aluminium (pics majoritaires). On remarque aussi la présence du magnésium, du potassium, du fer et du sodium comme cations majoritaires dans cet échantillon. De plus, la comparaison entre les spectres EDX tableaux V.9 (a, b) montre que le pourcentage de carbone, dû à la matière organique et aux carbonates a diminué de 15%. De même, le calcium essentiellement imputable à la calcite, disparaît complètement suite à l'activation acide.

Tableau V.9 Analyse EDX en composition atomique de l'argile : (a)-brute ; (b)- activée de Maghnia

Eléments	Si	Al	O	Na	Mg	Fe	K	Ca	C	N
At (%) (a)	21,06	6,37	58,09	3,08	0,89	0,29	1,75	0,52	6,75	1,08
At (%) (b)	20,36	7,68	58,10	-	0,95	0,27	5,44	-	5,69	1,51

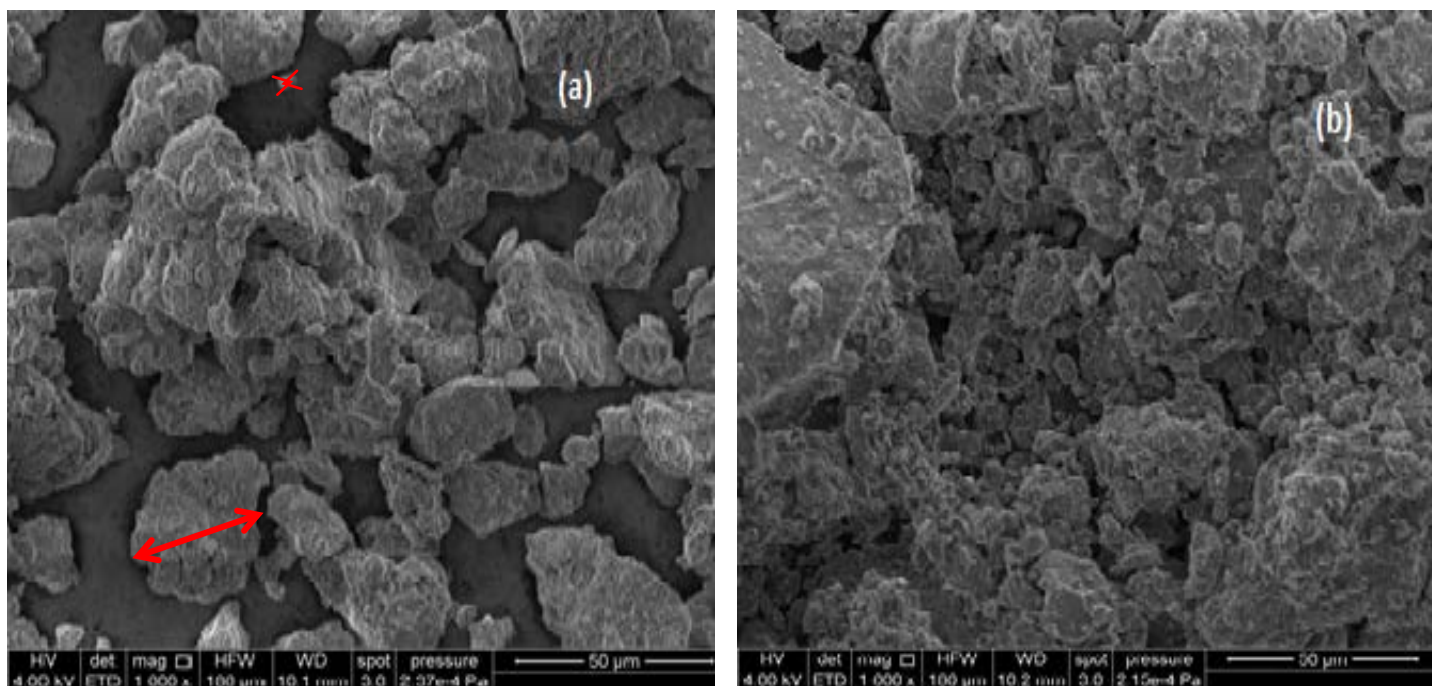


Fig. V.9 (a, b) Micrographie MEB d'un échantillon de l'argile : (a) – brute et : (b) - activée de Maghnia (x1600)

V.1.8 Analyse thermogravimétrique(ATG) et thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en poids d'un minéral argileux en fonction de la température de chauffe. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau (Velde, 1992).

Les thermogrammes ATG enregistrés pour l'argile brute et activée de Maghnia (premier lô) sont présentés sur la Fig. V.1 (a, b). Pour les deux échantillons (brute et activée), deux phases distinctes de décomposition dans la gamme de température étudiée (0 - 900°C), dont les pourcentages sont consignés dans le tableau V.10.

-La première région de température inférieure à 200°C, qui est la plus importante en perte de poids, représente la déshydratation de l'échantillon.

-La deuxième région (400 - 700°C) est la déshydroxylation de l'eau structurale. Elle correspond à l'élimination du groupe hydroxyle de cristaux d'argile. Ces pertes ne varient pas de façon spectaculaire; elles se situent entre 4 et 3.5 % dans le cas de l'argile brute et activée respectivement.

A la fin de la décomposition (à 800°C), il reste environ 85% de la masse initiale de l'échantillon qui représente la partie minérale de cette argile.

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé. La courbe des deux argiles enregistre les pertes d'eau, réactions de nature endothermiques à environ 50°C. Une autre réaction de nature exothermique, elle se situe aux alentours de 100°C dans le cas de l'argile brute et correspond à une recristallisation.

La quantité d'eau adsorbée à température inférieure 200°C peut être utilisée comme paramètre distinctif pour déterminer la nature du minéral argileux (Boulingui et al., 2015).

Tableau V.10 Pourcentage de perte de poids de l'argile brute et activée de Maghnia

Argile	Perte de poids (%) : T < 200°C	Perte de poids (%) : T (400 - 750°C)	Total (%)
brute	11	4	15
activée	11	3.5	14.5

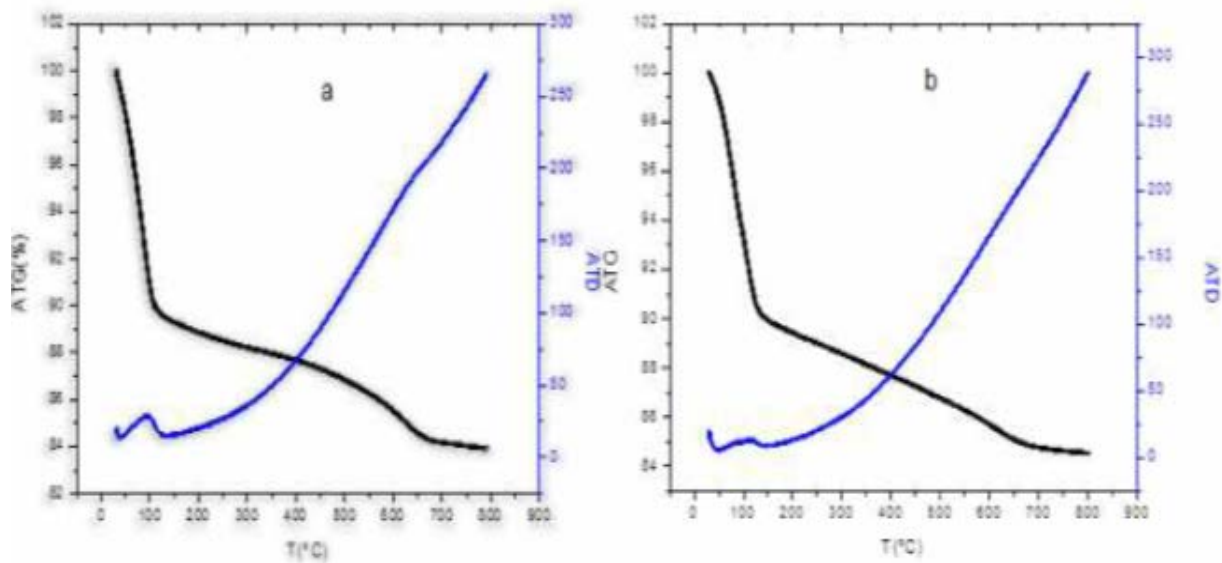


Fig. V.10 (a, b) Courbe thermogravimétrique et thermique différentielle de l'argile : (a) - brute et: (b) -

V.1.9 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les deux courbes de la figure V.11 (a et b) décrivent la chaleur consommée pendant le balayage des deux échantillons d'argiles (brute et activée) de la température de 25° C à une température de 950° C.

Ces deux courbes présentent trois pics endothermiques :

- Le premier large pic endothermique proche de 131,6 °C et 110,2 °C pour l'argile brute et activée respectivement, correspond à la libération de l'eau de la surface extérieure des feuillets d'argile ou l'eau adsorbée.
- Un faible pic est signalé à la température 645°C bien visible dans l'argile brute, relatif au processus de déshydroxylation (Arbaoui et Boucherit, 2014).
- Les troisièmes faibles pics endothermiques à 826.4 °C et 884.9°C de l'argile brute et activée respectivement correspondent probablement à l'achèvement de la déshydroxylation des minéraux argileux (Bouna, 2012).

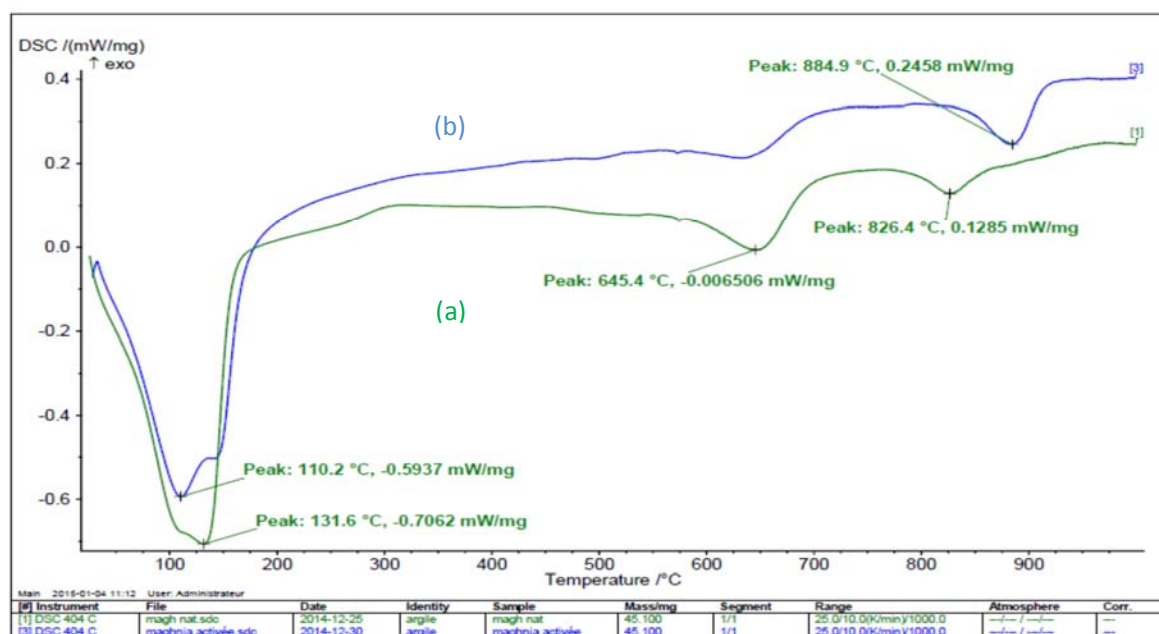


Fig. V. 11(a, b) Courbe DSC de l'argile: (a) - brute et : (b) - activée

V.1.10 Mesure de la surface spécifique et les volumes poreux par adsorption d'azote

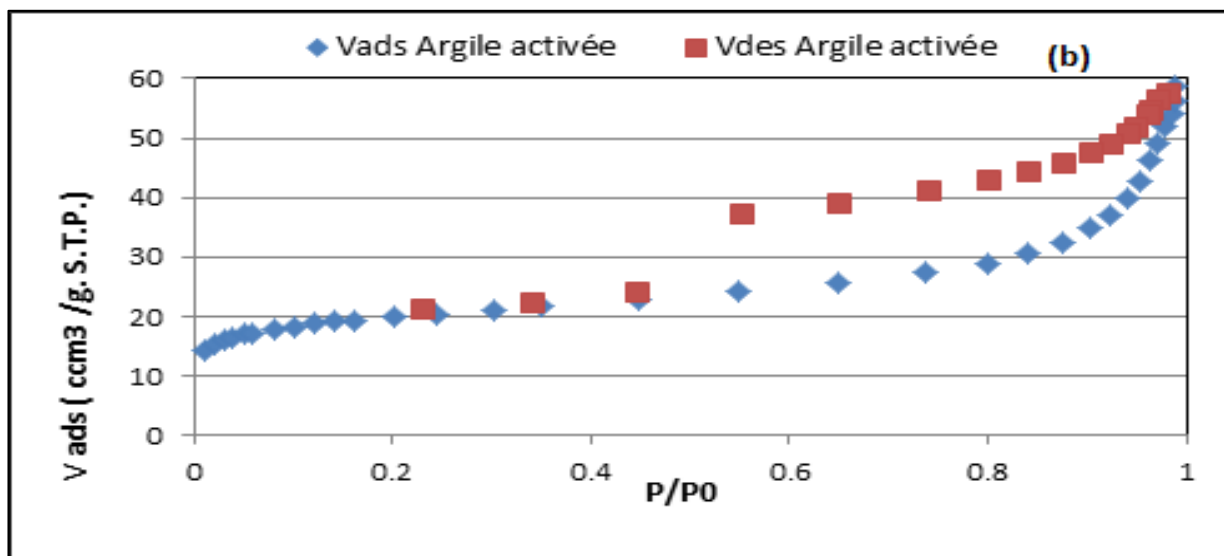
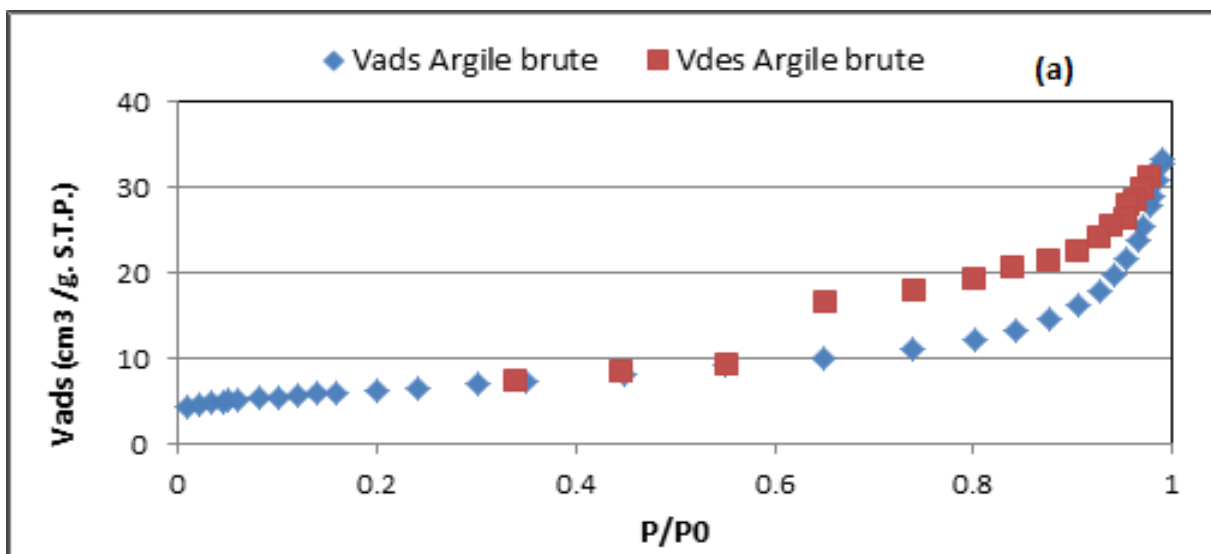
La mesure de la surface spécifique de l'argile brute, activée et brute polluée par les ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent d'Oued Essemar (deuxième lôt) est estimée par la méthode de **Brunauer, Emmett et Teller** (BET).

La Figure V.12 (a, b, c) montre les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote qui présente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon d'argile de Maghnia, ramené aux conditions standards de température et de pression (cm^3/g STP) en fonction de la pression relative (P/P_0).

Ces isothermes ne montrent pas de différences significatives entre les trois échantillons d'argiles de Maghnia. Elles sont caractérisées par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative, elles présentent des allures générales quasiment similaires et elles peuvent être considérées de type IV(a) selon la classification de l'IUPAC (Thommes et al., 2015). Le phénomène d'hystérésis observé sur les isothermes est de type H4, conformément à la classification de l'IUPAC1985. La boucle d'hystérésis de type H4 est rencontrée pour des solides ayant des distributions de taille de pores en fentes étroites (Alothman 2012 ; Bouhali, 2016).

Tableau V.11 Paramètres texturaux déduits des isothermes d'adsorption- désorption d'azote pour les trois échantillons d'argile brute, activée et brute polluée par les ions Pb^{2+}

Type d'argile	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{més0}$ (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)
Argile brute	0.05167	0,0020	0,04966	21,26	19.09
Activée	0,09086	0,0212	0,0697	62,24	32,73
Argile Polluée - Pb	0,04168	0.00127	0.0404	9,67	9.174



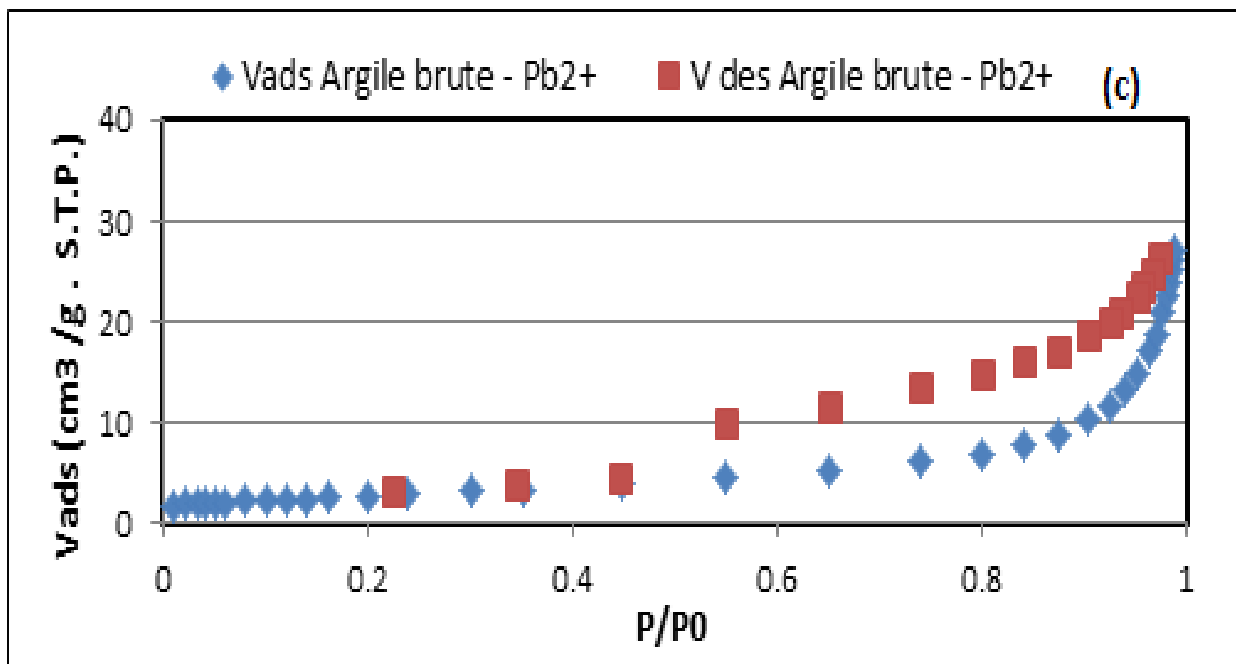


Fig. V.12 (a, b, c) Isothermes d’adsorption-désorption de N₂ par l’argile: (a) - brute, (b) – activée et: (c) - brute – Pb²⁺

La Figure V.13 représente la superposition des isothermes d’adsorption - désorption de l’azote à -196°C qui présentent le volume de gaz adsorbé par gramme d’échantillon d’argile de Maghnia brute et brute polluée par les ions Pb²⁺. Le type de l’isotherme n’a pas changé après adsorption des ions Pb²⁺, cela signifie qu’il n’y a pas un effet de colmatage des pores. Nous observons qu’après adsorption du plomb, le volume de la monocouche a diminué de 3,18cm³/g.

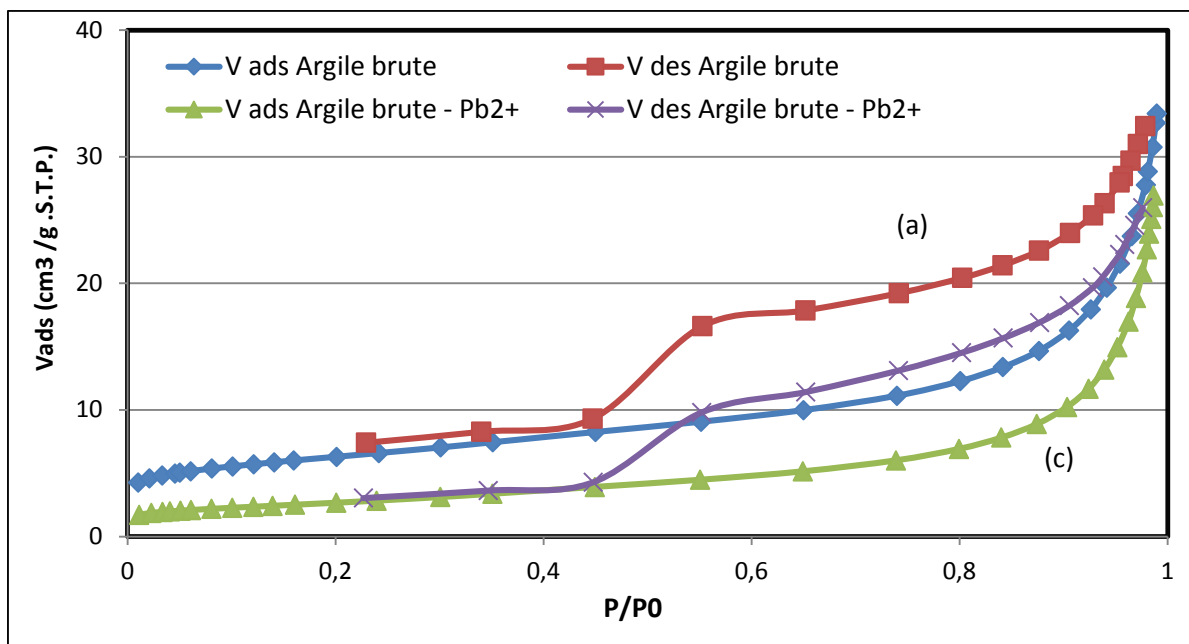


Fig. V. 13 Isothermes d’adsorption-désorption de N₂ par l’argile: (a) - brute et: (c) - brute - Pb²⁺

V.1.10.1 Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille moyenne des pores, (déterminée par la méthode de BJH) est étroite dans les trois cas, autour d'une valeur moyenne qui est pratiquement de même ordre de grandeur pour les trois échantillons, d'environ 1,88 nm, comme l'illustre la figure 14. Cette valeur permet de conclure que l'argile brute est microporeuse.

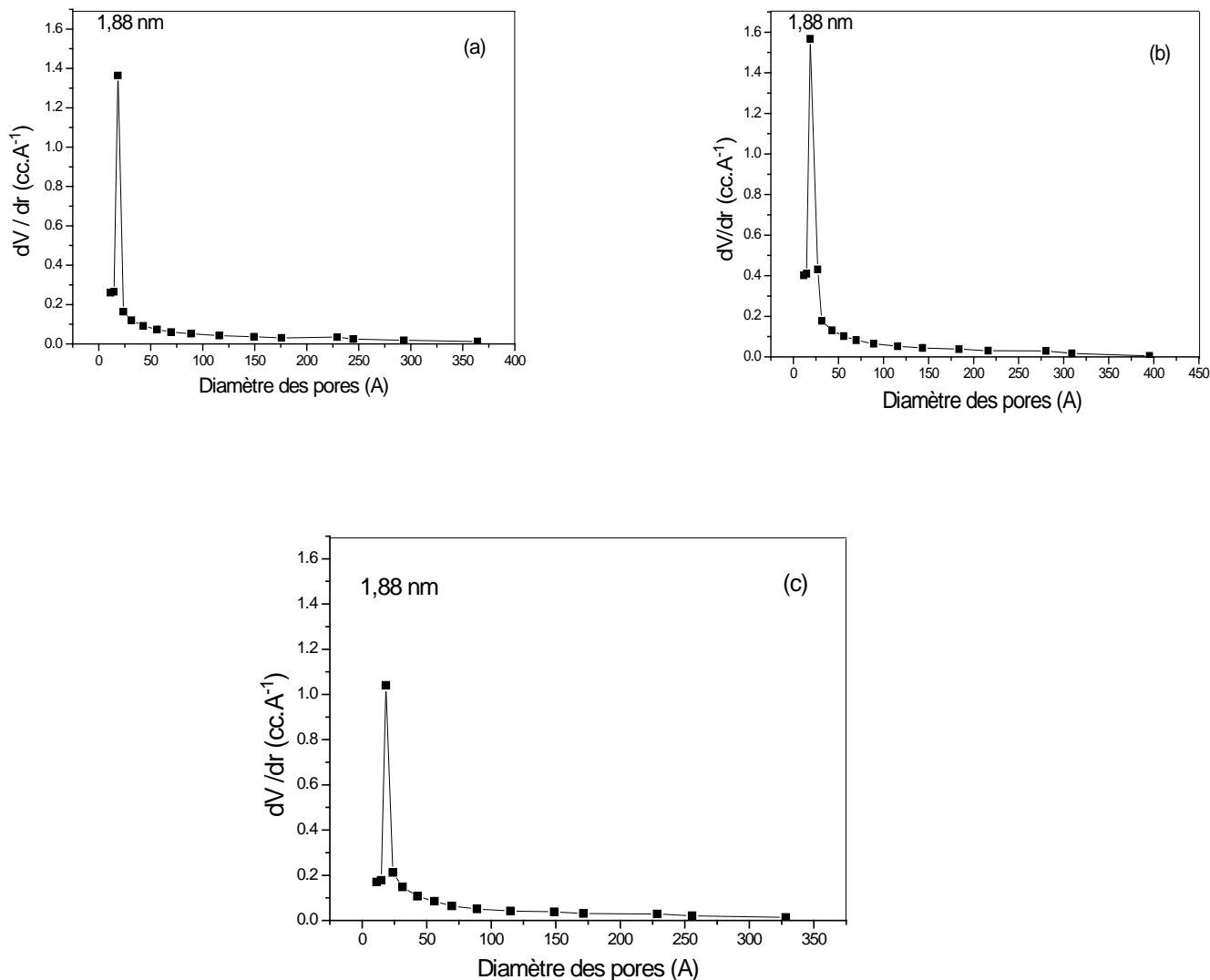


Fig. V.14 Distributions poreuses selon la méthode BJH des échantillons de l'argile : (a) - brute; (b) - activée et; (c) - brute - Pb²⁺ de Maghnia; (branche de désorption)

Chapitre V Résultats et discussion

V. 2 Etude de l'élimination des métaux lourds par adsorption sur l'argile brute de Maghnia

1 – A partir des solutions aqueuses et réelles

2 - Applications aux solutions réelles:

a- Cas des effluents de l'ONEDD ;

b- Cas des effluents de l'ENPEC.

L'étude de l'élimination des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} par l'argile brute de Maghnia a été réalisée à partir des solutions aqueuses (SA) et / ou des solutions aqueuses et réelles (E) (étude comparative) en examinant l'effet des principaux paramètres physico-chimiques sur cette élimination :

- l'effet de la masse de l'argile (brute et activée);
- l'effet du temps de contact ainsi que la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} ;
- l'effet de la concentration initiale de l'ion métallique;
- l'effet de la température;
- et, l'étude d'adsorption-désorption.

Dans la seconde partie de notre travail, des essais de l'élimination des métaux lourds contenus dans les effluents de deux sites (ONEDD et ENPEC) ont été examinés.

La troisième partie de ce travail a été consacrée :

- à l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent ENPEC;
- à l'élimination des ions Pb^{2+} (à grande échelle);
- à un essai de l'élimination des ions Pb^{2+} site.

V.2.1 Elimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les solutions aqueuses et réelles

V.2.1.1 Effet de la masse d'argile brute et activée sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans les solutions aqueuses (SA) et réelles (E1) : étude comparative

L'effet de la masse du matériau argileux brut et traité chimiquement a été examiné pour l'élimination des ions Pb^{2+} de la solution aqueuse (SA) et de l'effluent de l'ENPEC (noté E1), Fig.V.15 (a et b).

L'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent est devenue constante au-delà d'une masse supérieure à 6 g pour l'argile brute et l'argile activée et l'élimination optimisée était de 97 % et 75 % pour l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans les solutions aqueuses SA et E1, respectivement.

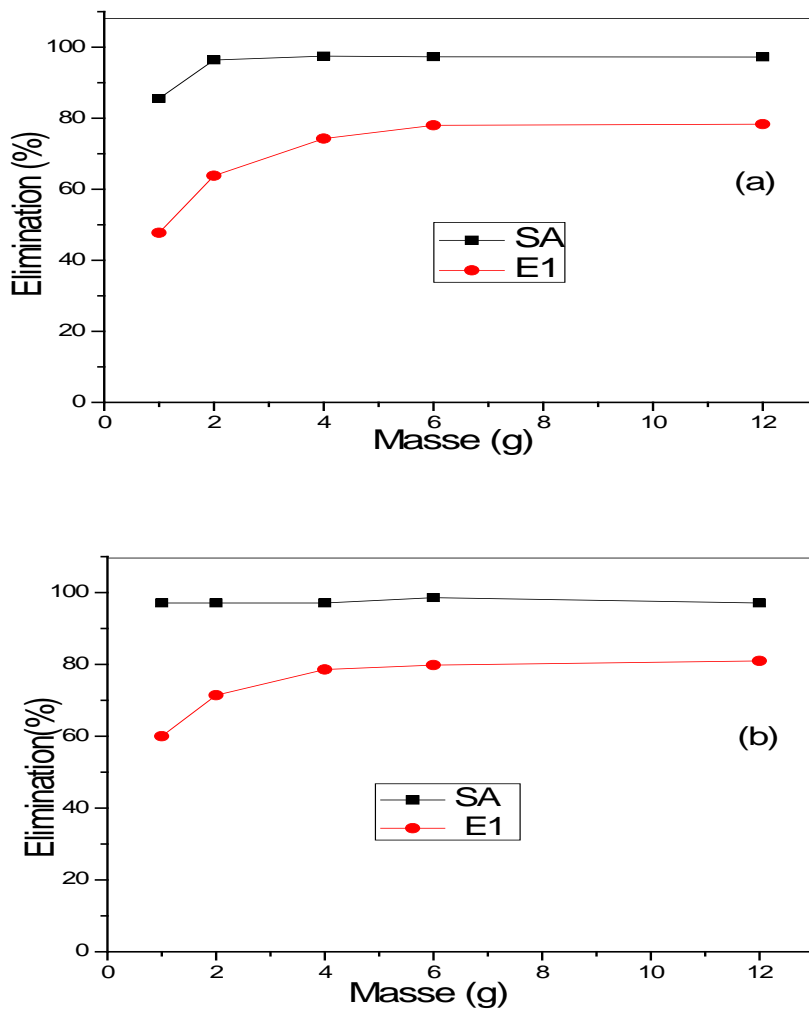


Fig. V.15 (a, b) Effet de la masse de l'argile : (a)-brute ; (b)-activée sur l'élimination des ions Pb²⁺ : (SA: [Pb²⁺]_i= 10 mg/L; E1:[Pb²⁺]_i= 8.95 mg/L; pH: 5; temps de contact: 1h; T: 25°C

V.2.1.2 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb²⁺ en solution aqueuse par adsorption sur l'argile brute et activée

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence du temps de contact dans l'intervalle 10 -120 minutes, en utilisant les deux types d'argile brute et activée. La figure V.16 (a, b) présente le pourcentage d'élimination en fonction du temps d'agitation. L'examen de ces résultats permet de déduire que la cinétique de fixation des ions Pb²⁺ est une réaction rapide, l'équilibre est estimé à 20 min et à 40 min dans le cas de l'argile activée et brute, respectivement, pour un pourcentage d'élimination qui avoisine les 99 %. L'équilibre est déterminé à partir du moment où la concentration de plomb en solution reste constante et au-delà duquel on peut observer un palier.

Les études antérieures, effectuées dans notre laboratoire ont montré qu'un temps de contact situé dans l'intervalle 20 – 90 min, était largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption dans le cas des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} (Mohammed Azizi et al., 2011). Les résultats expérimentaux obtenus permettent l'utilisation de l'argile brute pour la suite des travaux. Ceci constitue un gain de temps et de produits chimiques.

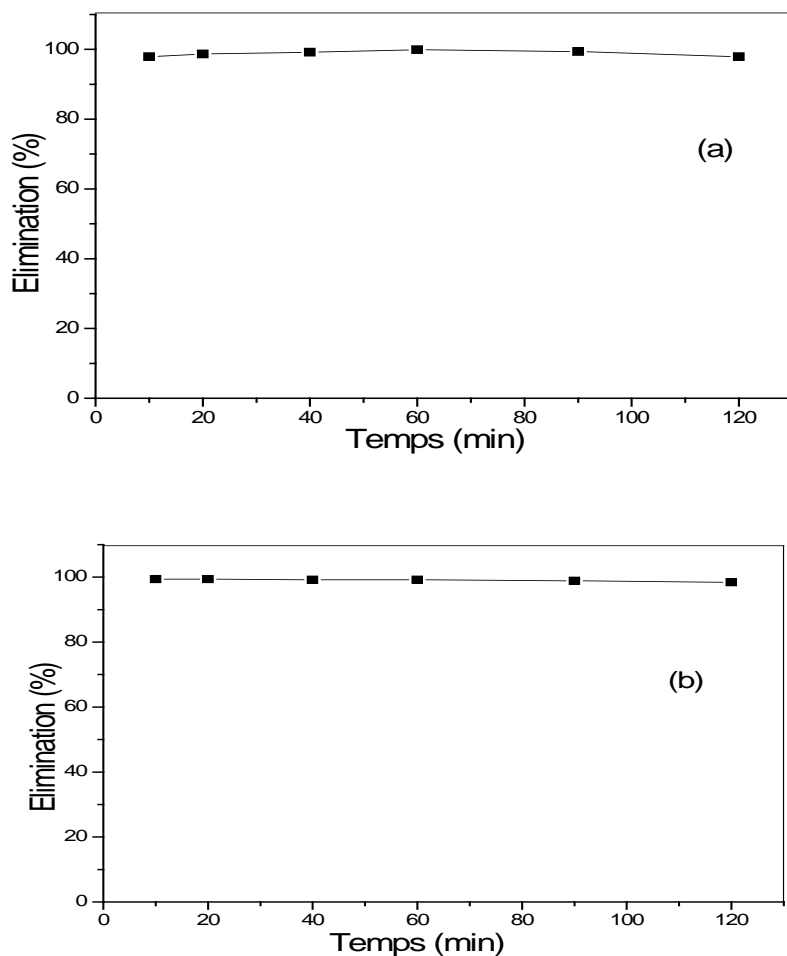


Fig. V.16 (a, b) Effet du temps d'agitation sur l'élimination des ions Pb^{2+} : (a)- brute; (b)- activée; ($[Pb^{2+}]_i$: 10 mg/L; pH des solutions: 5; masse d'argile : 1g; T: 25°C)

V.2.1.3 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné l'influence du temps de contact dans l'intervalle 2 - 120 minutes, en vue de l'étude cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} dans cet intervalle de temps et de la comparaison des résultats expérimentaux obtenus.

Les courbes cinétiques de la figure V.17 (a, b) montrent une adsorption rapide avec un pourcentage d'élimination variable pour atteindre un palier à 83 % pour 40 minutes dans le cas des ions Pb^{2+} .

Dans le cas des ions et Zn^{2+} , le pourcentage d'élimination atteint les 94% pour les dix premières minutes d'agitation. L'équilibre est estimé atteint à 30 min.

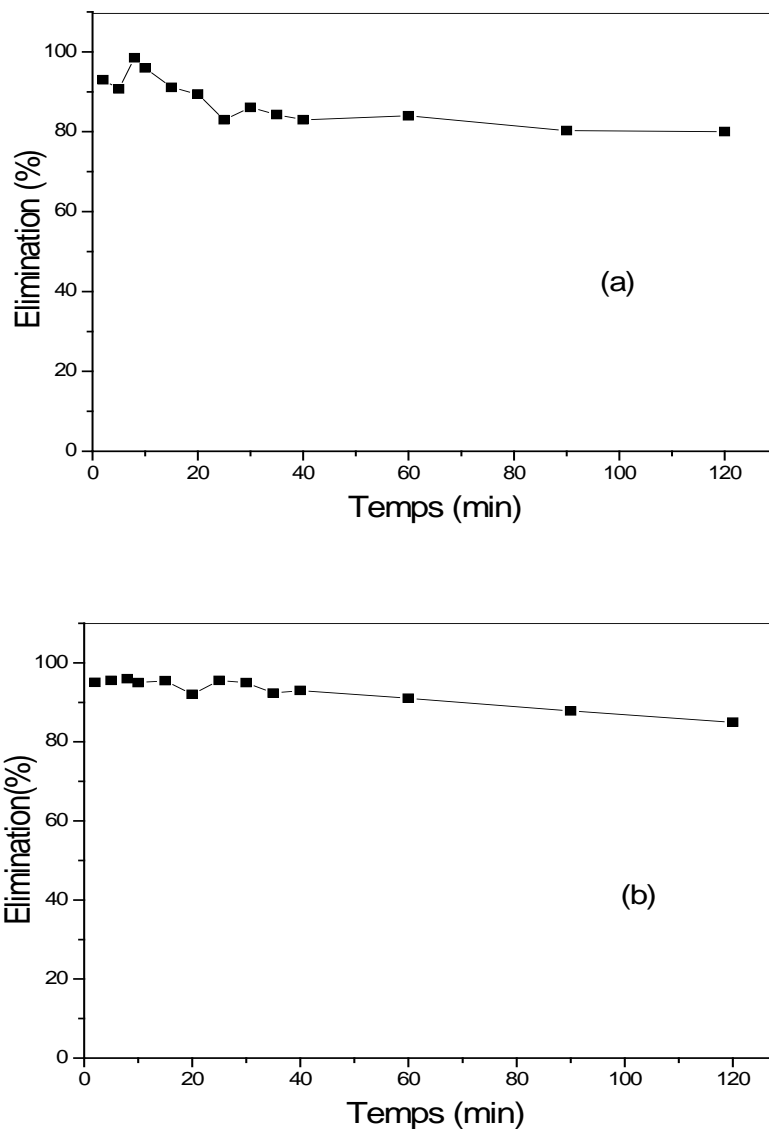


Fig.17 (a, b) Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} and Zn^{2+} par adsorption sur 1g d'argile brute $[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 10$ mg/L; T: 25°C; (a)- Pb^{2+} (pH: 5); (b)- Zn^{2+} (pH: 6)

V.2.1.4 Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solutions aqueuses synthétique et réelle: étude comparative

Les résultats de l'étude de l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} , à la fois, en solution aqueuse (SA) et réelle (effluents notés E2 et E6) par adsorption sur l'argile brute (1, 6 et 12 g) sont représentés sur les Fig.V.18 (a, b) et Fig. V.19 (a, b). On peut constater à partir de ces figures que les pourcentages d'élimination, dans la phase solide, étaient 70, 95 et 98% pour 1, 6 et 12 g d'argile brute, respectivement. Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus antérieurement (Dib et Boufatit, 2009; Mohammed-Azizi et al., 2013). En conséquence, 1g et 6g étaient retenus pour la suite de l'étude.

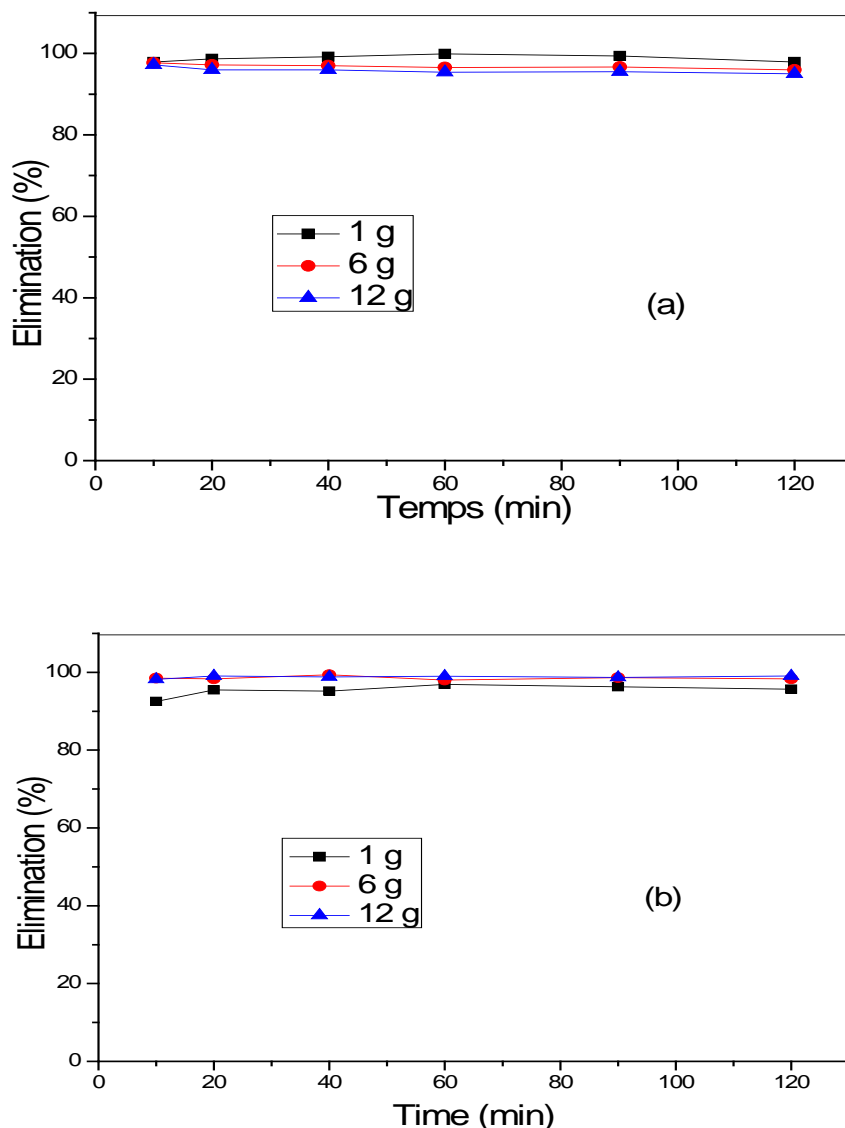


Fig.V.18 (a, b) Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Pb^{2+} : (masse argile: 1, 6, 12g ; (a)-SA: $[Pb^{2+}]_i=10\text{mg}$; (b) - E2: $[Pb^{2+}]_i= 404.16\text{mg/L}$; pH: 5; T: 25°C)

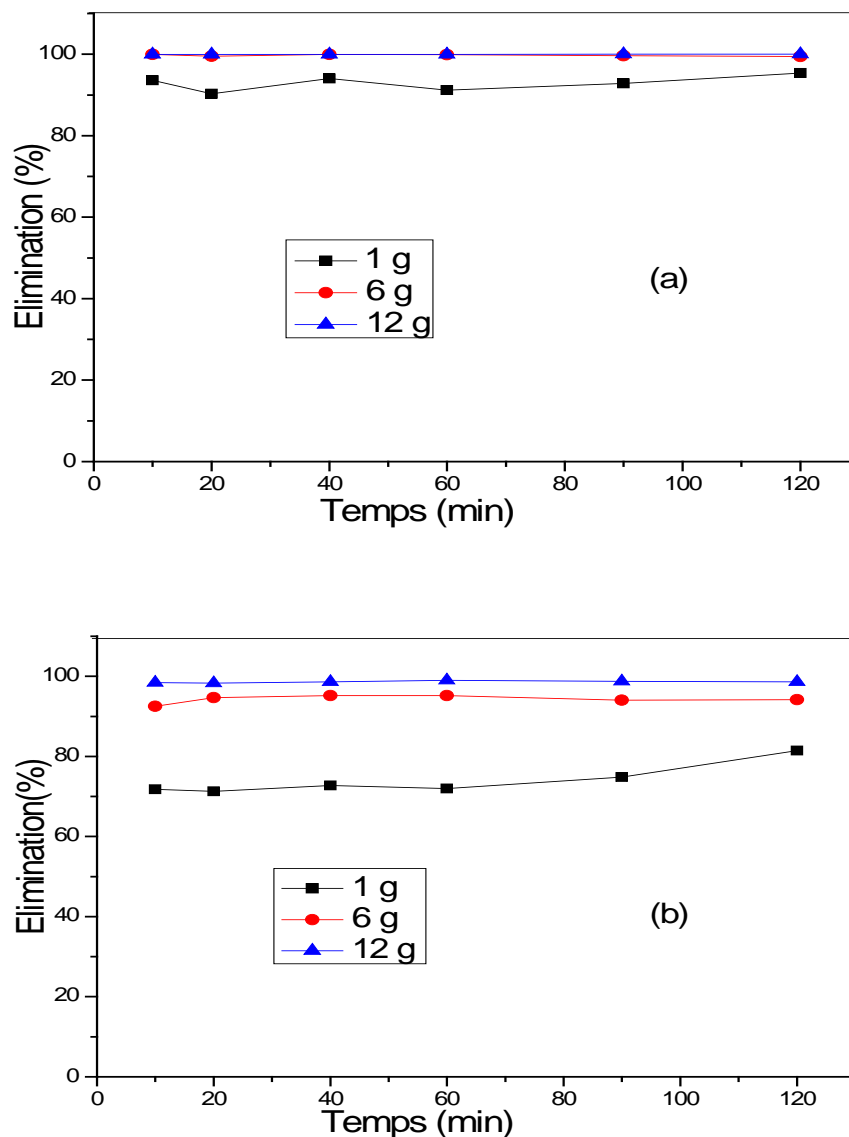


Fig. V.19 (a, b) Influence simultanée du temps de contact et de la masse de l'argile brute sur l'élimination des ions Zn²⁺: (masse argile: 1, 6, 12 g ; (a) -SA: [Zn²⁺]_i = 10 mg/L ; (b) -E6: [Zn²⁺]_i = 39.76 mg/L; pH: 6; T: 25°C

V.2.1.5 Etude cinétique de l'adsorption des ions Pb²⁺ et Zn²⁺. Modélisation

Deux modèles basés sur la composition des milieux peuvent être utilisés pour exprimer le mécanisme d'adsorption des ions Pb²⁺ et Zn²⁺ sur l'argile de Maghnia:

- l'équation du pseudo-premier ordre de Lagergren;

- et, l'équation du pseudo-second ordre (Ho et McKay, 1999 ; Chegrouche et al., 2009; Suryadi et al., 2015).

L'application du modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) aux résultats expérimentaux montre que ce modèle cinétique ne décrit pas l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile de Maghnia, la valeur R^2 pour ce modèle est très faible ($\lll 0.9$). Ce résultat confirme ceux de la littérature concernant l'élimination des ions Pb^{2+} (Hefne et al., 2008; Chen et Zhao 2009; Toor et Jin 2012). Pour évaluer le mécanisme d'adsorption de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute de Maghnia, deux types de modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les données expérimentales: le modèle du pseudo-second ordre et les modèles basés sur la diffusion moléculaire: -modèle de diffusion intra-particulaire et modèle de diffusion externe.

V.2.1.5.1 l'équation du pseudo-second ordre

Dans cette étude, le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a été utilisé pour expliquer le comportement d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute et pour déterminer les constantes caractéristiques de la sorption. La forme linéaire de l'équation du pseudo-second ordre est:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (V.1)$$

K_2 (g / mg mn) : est la constante de la cinétique du pseudo-second ordre ;

Q_e (mg/g): est la quantité adsorbée à l'équilibre;

Q_t (mg/g): est la quantité adsorbée à l'instant t ;

t (min) est le temps de contact.

Les paramètres cinétiques, obtenus à partir des pentes et des intersections des courbes linéaires $t/Q_t = f(t)$, Fig.V.20 (a, b), Fig.V.21 (a, b) et Fig. V.22 (a, b) sont rapportés dans les Tableaux V.12, V.13 et V.14, respectivement.

La validité du modèle cinétique est supportée par l'utilisation de deux paramètres:

- les valeurs des coefficients de corrélation;
- et, le bon accord entre les données expérimentales (Q_{exp}) et les valeurs prédites par le modèle des quantités d'ions Pb^{2+} et Zn^{2+} adsorbés (Q_{cal}).

Les résultats expérimentaux ont montré un bon ajustement avec le modèle de pseudo-second ordre.

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 pour tous les systèmes de cette étude.

Tableau V.12 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} sur l'argile à différentes doses de la SA et E2 (Q_{cal} : valeur calculée; Q_{exp} : valeur expérimentale)

Masse de l'argile (g)	Q_{cal} (mg/g)		Q_{exp} (mg/g)		K_2 (g/mg min)		R^2	
	SA	E2	SA	E2	SA	E2	SA	E2
1	0,98	39,10	0,99	38,9	3,71	0,134	0,999	0,997
6	0,16	6,63	0,16	6,62	43,5	2,47	0,998	0,999
12	0,08	3,33	0,08	3,31	38,11	9,58	0,999	0,998

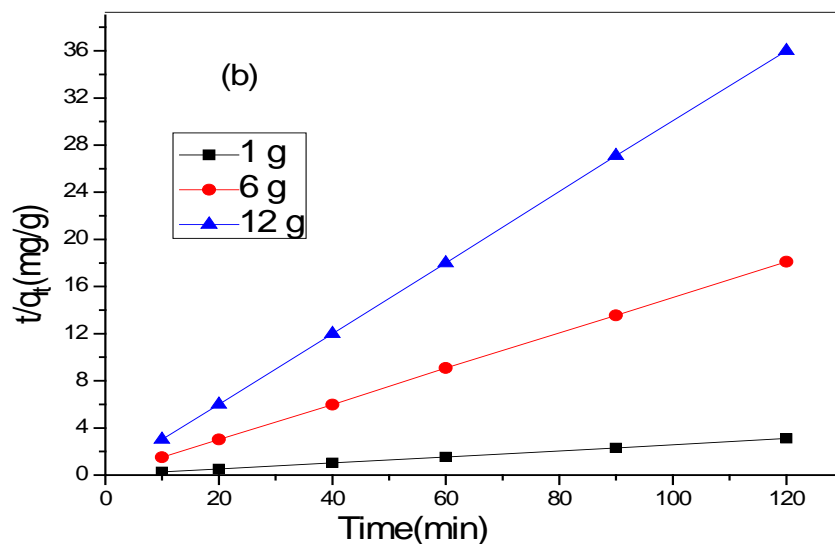
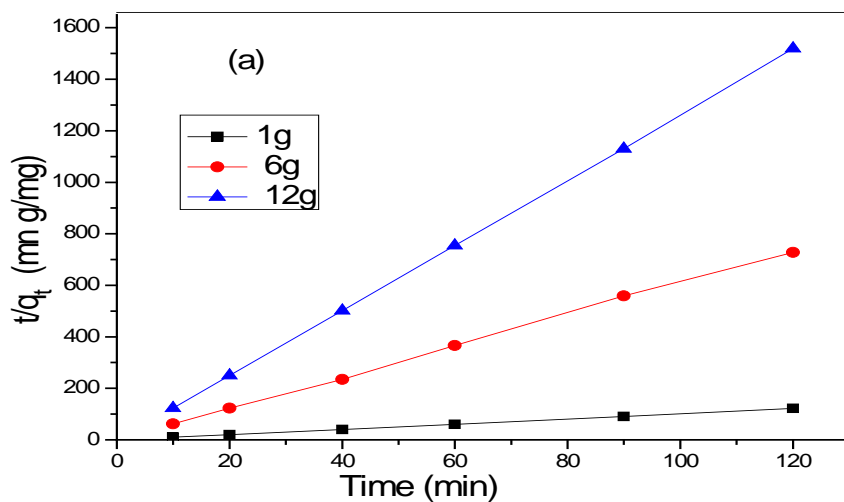


Fig.V.20 (a, b) Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} sur trois doses différentes de l'argile : (a) -SA: $[Pb^{2+}]_i = 10$ mg/L; (b) -E2: $[Pb^{2+}]_i = 404.16$ mg/L ; pH: 5; T : 25°C

Tableau V.13 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Zn^{2+} sur l'argile à différentes doses de la SA et E6 (Q_{cal} : valeur calculée; Q_{exp} : valeur expérimentale)

Masse de l'argile (g)	Q_{cal} (mg.g ⁻¹)		Q_{exp} (mg.g ⁻¹)		K_2 (g/mg min)		R^2	
	SA	E6	SA	E6	SA	E6	SA	E6
1	0,95	3,22	0,94	2,89	1,05	0,08	0,999	0,992
6	0,17	0,62	0,16	0,63	38,03	2,47	0,999	0,999
12	0,08	0,33	0,08	0,33	112,80	180,42	1	1

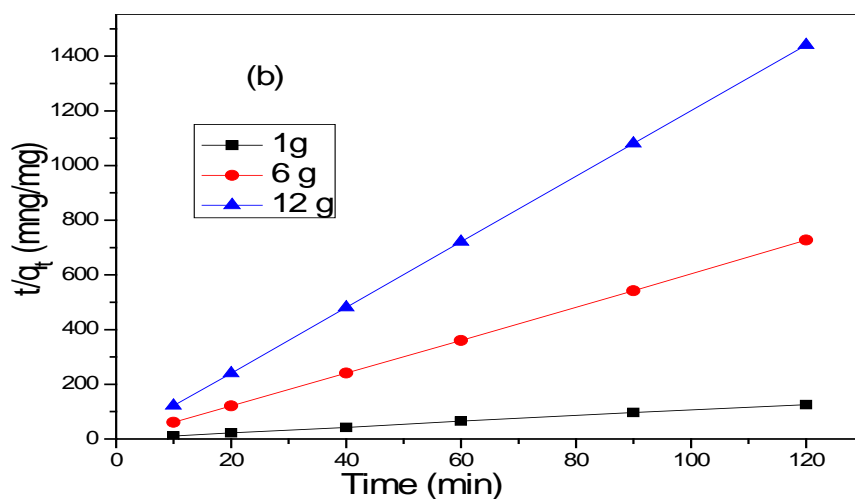
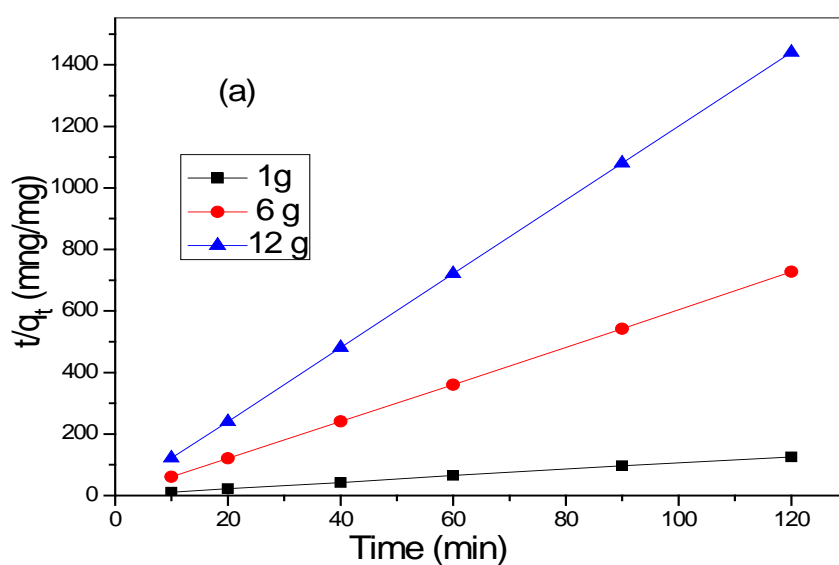


Fig. V.21 (a, b) Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre de Zn^{2+} sur trois doses différentes de l'argile : (a)-SA: $[Zn^{2+}]_i = 10$ mg/L; (b)-E6: $[Zn^{2+}]_i = 39,76$ mg/L ; pH: 6; T : 25°C

Tableau V.14 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur 1 g d'argile brute de la SA ; t (2 – 120 min) ; (Q_{cal} : valeur calculée; Q_{exp} : valeur expérimentale)

Ions	Q_{cal} (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)	K_2 (g/ mg min)	R^2
Pb^{2+}	0,79	0,86	0,80	0,999
Zn^{2+}	0,85	0,96	0,69	0,998

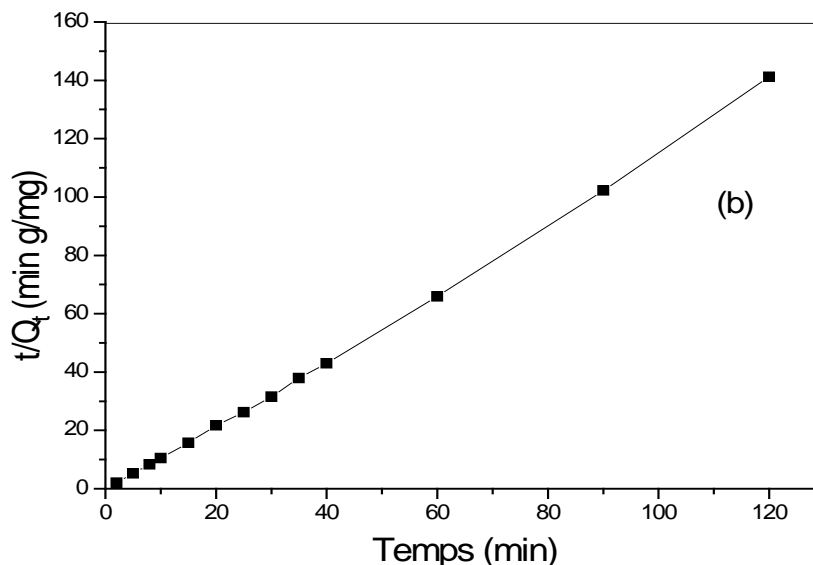
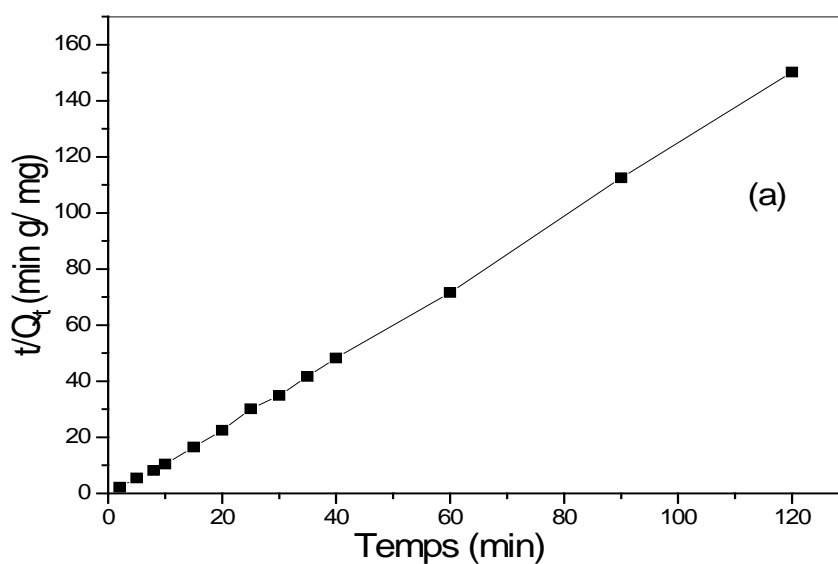


Fig. V.22 (a, b) Cinétique de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} et Zn^{2+} sur 1 g de l'argile brute: ($[Pb^{2+}]_i=[Zn^{2+}]_i= 10$ mg/L; (a)- Pb^{2+} (pH: 5); (b)- Zn^{2+} (pH: 6)); T : 25°C

V.2.1.5.2 Etude cinétique de l'adsorption par diffusion moléculaire

La description du phénomène de diffusion moléculaire reste toujours complexe, cependant et dans le but d'apporter une contribution du dit phénomène dans cette étude, nous avons considéré les deux étapes dites diffusion externe et diffusion intra particule.

-Diffusion externe

La relation qui détermine la constante de vitesse de la diffusion externe K_{ex} (transfert de la phase liquide vers la surface des grains) est donnée par la relation suivante (Chouchane et al., 2013)

$$\ln C_e = K_{ext}t \quad (V.2)$$

K_{ext} (min^{-1}) : est la constante de diffusion externe;

C_e (mg/L) : est la concentration du soluté à l'équilibre.

En portant $\ln C_e = f(t)$, nous déduisons la valeur de K_{ext} . Les valeurs des constantes de diffusion externes obtenues lors de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par 1 g de l'argile brute de Maghnia sont données dans le tableau V.15.

Les résultats des essais réalisés permettent de constater que les coefficients de corrélation peuvent être considérés comme importants pour les ions Zn^{2+} ($R^2 = 0,81$), mais faibles dans le cas des ions Pb^{2+} , ($R^2 = 0,51$).

-Diffusion intra-particulaire

Un des modèles cinétiques qui représente aussi largement les données de la cinétique d'adsorption est le modèle de diffusion intra-particulaire (Suryadi et al., 2015)

(Weber et al. 1963) ont rapporté que si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

$$Q_t = K_{id}t^{0.5} + C \quad (V.3)$$

Q_t (mg/g) : est la quantité des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} adsorbée à l'instant t ;

K_{id} (mg/g $\text{min}^{0.5}$): est la constante de diffusion interne;

C: est l'ordonnée à l'origine.

Dans le cas où cette droite ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués (Rais et al., 2010; Sarkara, 2003; Chouchane, 2013).

La pente K_{id} est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante. D'autre part, 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 vitesse de sorption est indépendante (El Qada, 2007 ; Karadag, 2007) Dans cette étude, nous remarquons que l'ensemble des droites tracées issues de la fonction $Q_t = f(t^{0.5})$ ne passent pas par l'origine. Ce qui montre que la diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} dans les pores de l'argile brute n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption, Fig.V.24 (a, b).

Tableau V.15 Constantes de vitesse de diffusion externe et intra-particulaire des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}

Mécanisme	Pb^{2+}			Zn^{2+}		
	$K_{ex} (min^{-1})$	C	R^2	$K_{ex} (min^{-1})$	C	R^2
Diffusion Intra-particulaire	0,018	0,97	0,71	0,011	0,98	0,79
Diffusion Externe	0,013	-	0,32	0,011	-	0,81

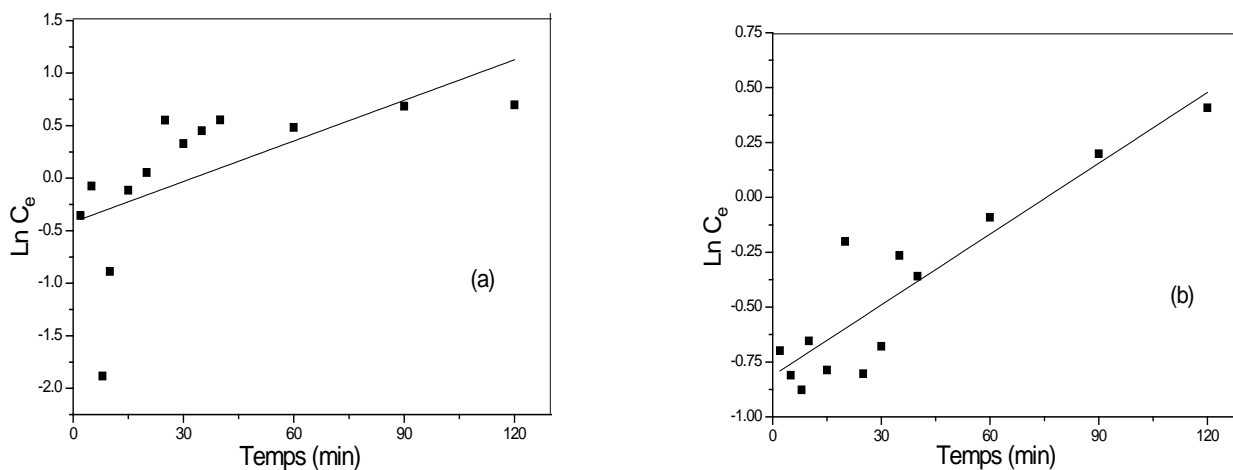


Fig.V.23 (a, b) Diffusion externe de l'adsorption des ions : (a)- Pb^{2+} (pH: 5); (b)- Zn^{2+} (pH: 6) sur 1 g de l'argile brute ($[Pb^{2+}]_i=[Zn^{2+}]_i= 10 \text{ mg/L}$; T : 25°C)

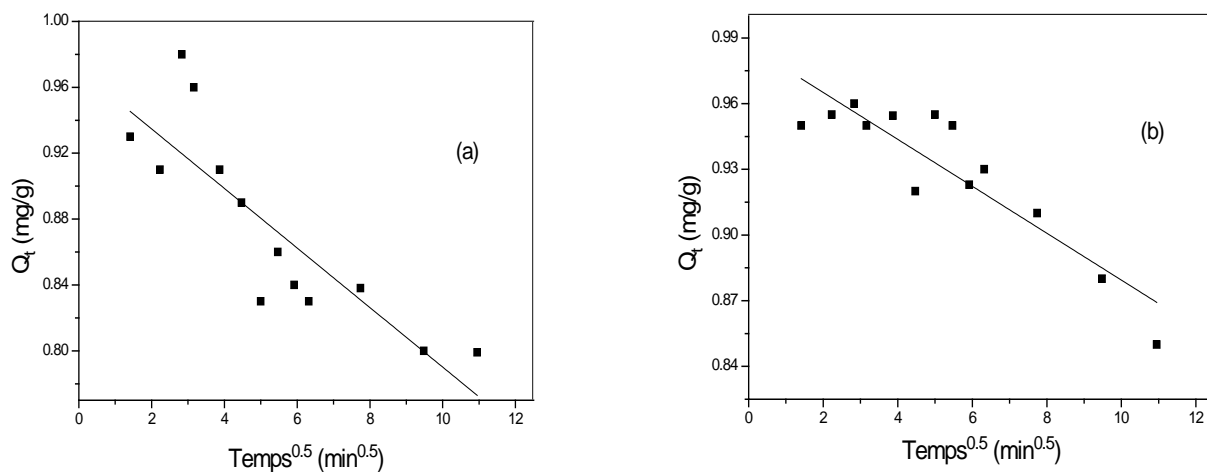


Fig. V.24 (a, b) Diffusion Intra-particule de l'adsorption des ions: **(a)- Pb^{2+}** (pH: 5); **(b)- Zn^{2+}** (pH: 6) sur 1 g de l'argile brute ($[\text{Pb}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 10 \text{ mg/L}$; $T : 25^\circ\text{C}$)

V.2.1.6 Influence de la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse sur leur élimination par adsorption sur l'argile brute de Maghnia

La Fig.V.25 (a, b) montre l'effet de la concentration initiale des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur leur élimination par adsorption sur l'argile brute de Maghnia en solution aqueuse (SA). Ces pourcentages d'élimination sont très élevés et permettent de noter que :

- (i) - dans le cas des ions Pb^{2+} , le pourcentage d'élimination reste très élevé (97%);
- (ii) - cependant, dans le cas des ions Zn^{2+} , le pourcentage d'élimination diminue pour atteindre 50 % avec l'augmentation de la concentration initiale. Ces résultats sont en bon accord avec ceux des études antérieures (Mohammed Azizi et al., 2013).

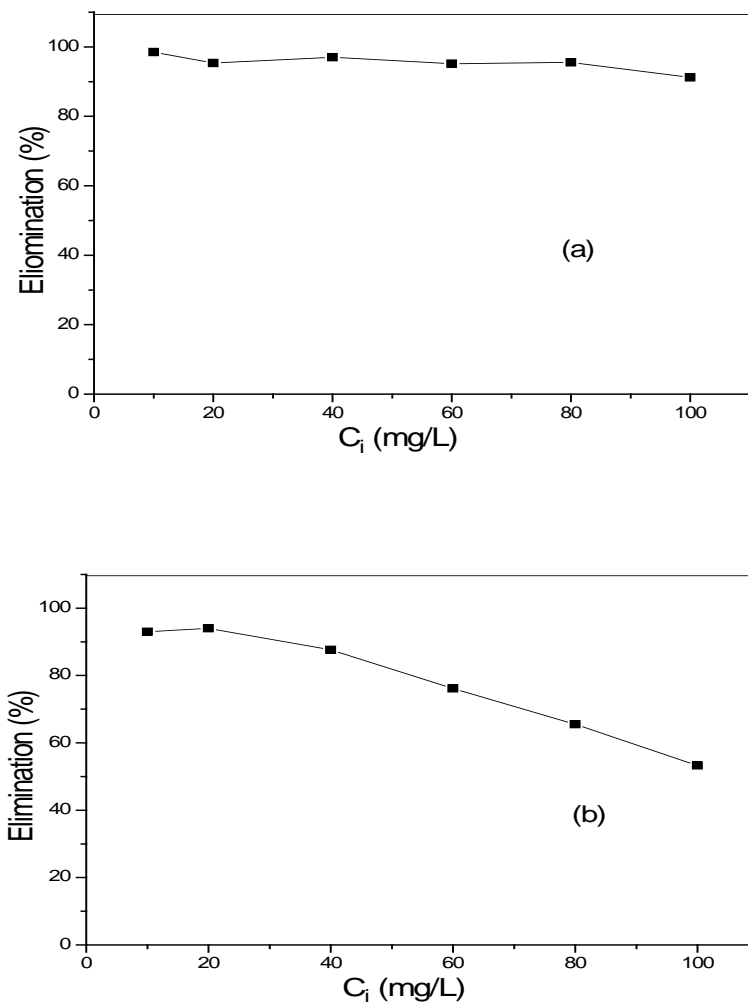


Fig. V.25 (a, b) Effet de la concentration initiale de l'ion métallique sur l'adsorption: (masse argile brute: 1g; temps de contact: 1h; T: 25°C); **(a)** - Pb^{2+} (pH: 5); **(b)** - Zn^{2+} (pH: 6)

V.2.1.7 Isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Zn^{2+}

L'information la plus importante pour comprendre le processus d'adsorption est l'équilibre d'adsorption. Les équilibres d'adsorption se rapportent à la quantité de soluté dans la surface de l'adsorbant, à l'état d'équilibre, à celle du soluté dans la phase liquide (Suryadi et al., 2015).

Le tracé de $Q_{ad} = f(C_e)$ relatif aux isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute, montre que l'allure des courbes présente des isothermes de type « L » selon la classification de Gilles (Chitour, 2004), dans le cas des deux ions Pb^{2+} et Zn^{2+} . La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration et tend vers un pseudo-palier de saturation qui correspond à la formation de la monocouche. Cependant, dans le cas des ions Pb^{2+} , à faible concentration

l'adsorption augmente rapidement jusqu'à ce qu'une sorte de palier soit atteint (Chitour, 2004), Fig.V.26 (a).

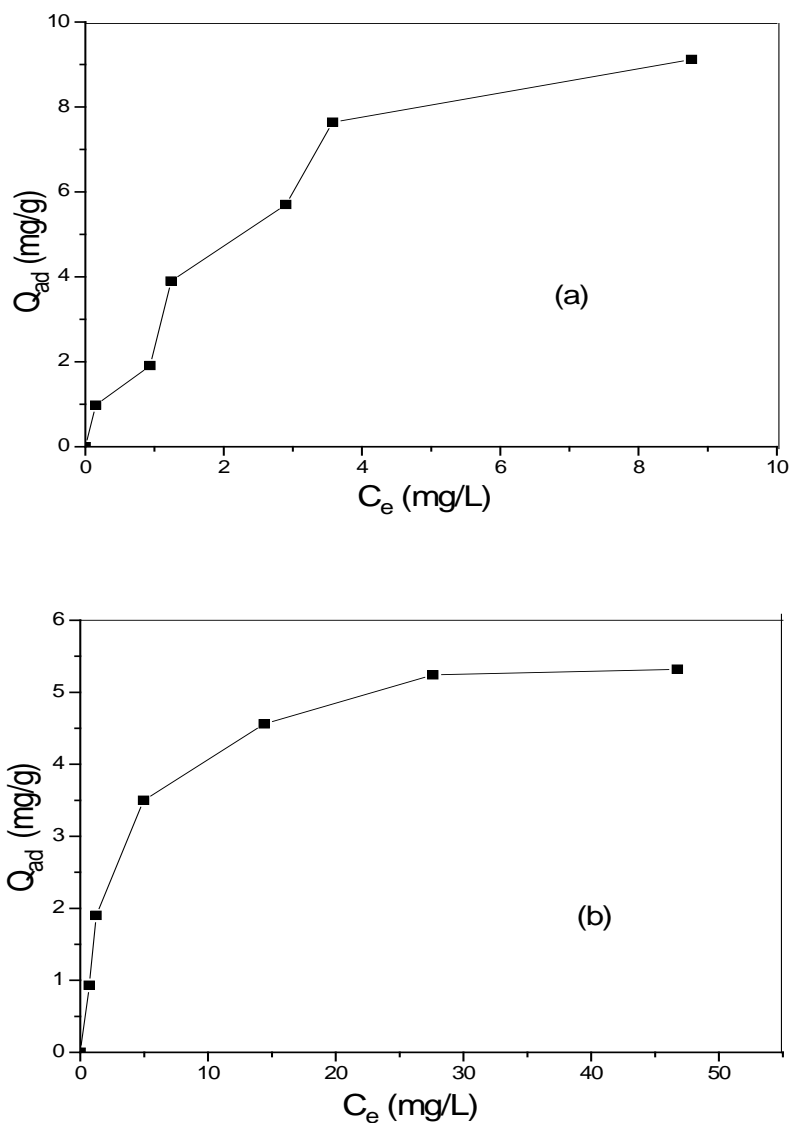


Fig. V.26 (a, b) Isothermes d'ions métalliques sur 1g d'argile brute [temps de contact: 1h; T: 25°C; (a) - Pb^{2+} (pH: 5); (b) - Zn^{2+} (pH: 6)]

V.2.1.8 Modélisation de l'adsorption

Les données de sorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute ont été corrélées en utilisant les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

- Pour l'équation de Langmuir utilisée à l'adsorption:

$$\frac{C_e}{Q_{ad}} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (V.4)$$

Q_{ad} (mg/g) est la quantité des ions M^{2+} adsorbée sur l'argile brute de Maghnia;

Q_m (mg/g) est la quantité maximale des ions M^{2+} adsorbée par unité de masse de l'argile brute pour former la monocouche sur la surface;

C_e (mg/L): concentration d'équilibre du soluté;

K_L (L/g): constante de Langmuir

- Pour l'équation de Freundlich:

$$\ln Q_{ad} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (V.5)$$

Q_{ad} (mg/g): est la quantité du soluté adsorbée;

C_e (mg/L): est la concentration d'équilibre du soluté;

K_F : est la constante de Freundlich lié à la capacité d'adsorption ;

n : est le facteur d'hétérogénéité.

K_F et n indiquent si la nature de l'adsorption est favorable ou défavorable.

- L'équation de Temkin:

$$Q_{ad} = K_T + b_T \ln C_e \quad (V.6)$$

Q_{ad} (mg/g): est la quantité du soluté adsorbée;

C_e (mg/L): est la concentration d'équilibre du soluté;

b_T (J/mol): est lié à la chaleur de l'adsorption;

K_T (L/mg): est la constante de liaison à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} and Zn^{2+} sur l'argile brute sont montrées dans les figures Fig.V.27 et Fig.V.28, respectivement. Les paramètres des modèles estimés avec les coefficients de corrélations sont donnés dans le tableau V.16.

L'applicabilité des trois modèles d'isothermes pour les présentes données suit approximativement l'ordre: Freundlich > Langmuir = Temkin pour Pb^{2+} et Langmuir > Temkin > Freundlich pour Zn^{2+} .

Des résultats similaires ont été trouvés avec l'argile activée (0,5 M) de Mostaganem (Mohammed Azizi et al., 2013).

Le Tableau V.17 compare les capacités d'adsorption de l'argile Algérienne naturelle de Maghnia avec différents types d'argiles en tant qu'adsorbants précédemment utilisés pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} . Les données suggèrent que l'argile brute était appropriée pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse.

Tableau V.16 Constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_T (L/g)	b_T (kJ/mol)	R^2
Pb^{2+}	12,34	0,33	0,84	2,87	0,59	0,92	3,99	2,13	0,84
Zn^{2+}	5,7	0,32	0,999	1,46	0,39	0,87	1,68	1,07	0,97

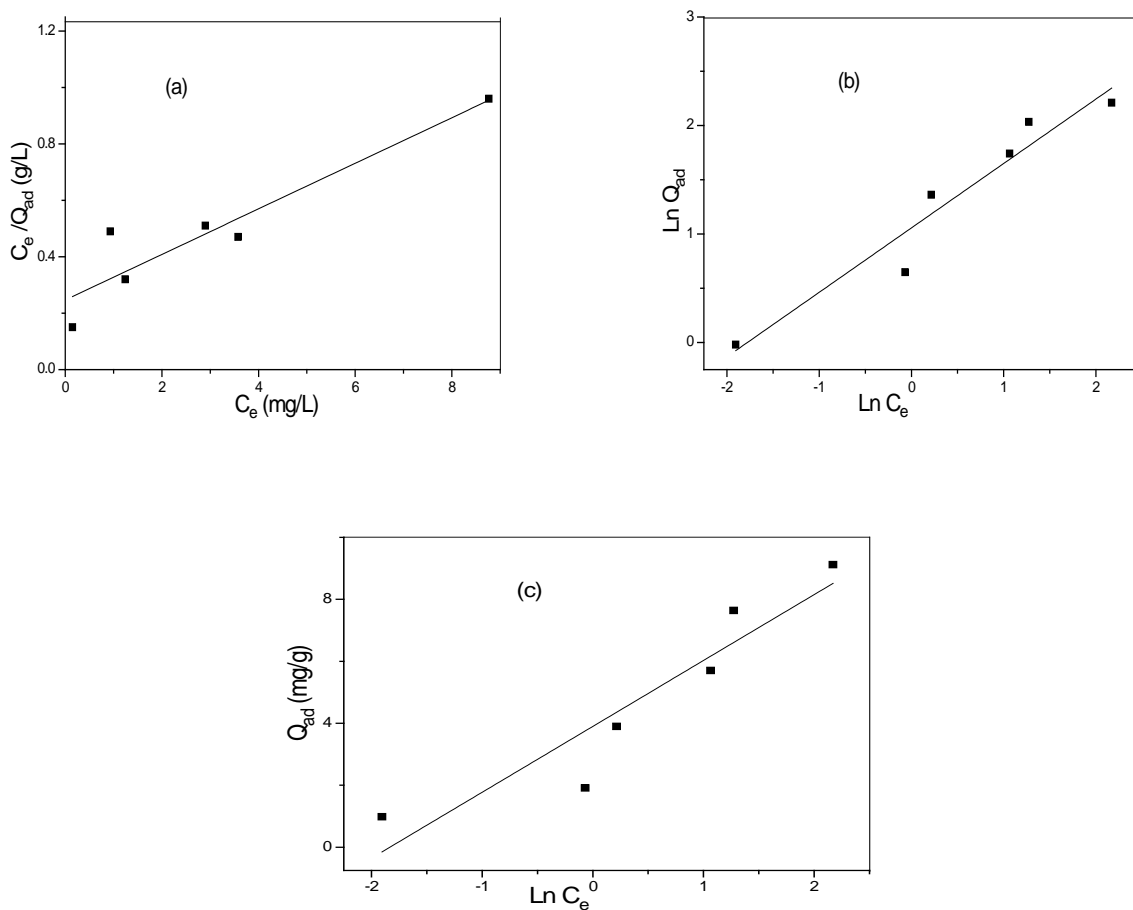


Fig.V.27 (a, b, c) Modèles linéaires: (a)-Langmuir; (b)-Freundlich; (c)-Temkin des ions Pb^{2+} sur **1g** de l'argile brute (pH: 5; temps de contact: 1h; T: 25°C)

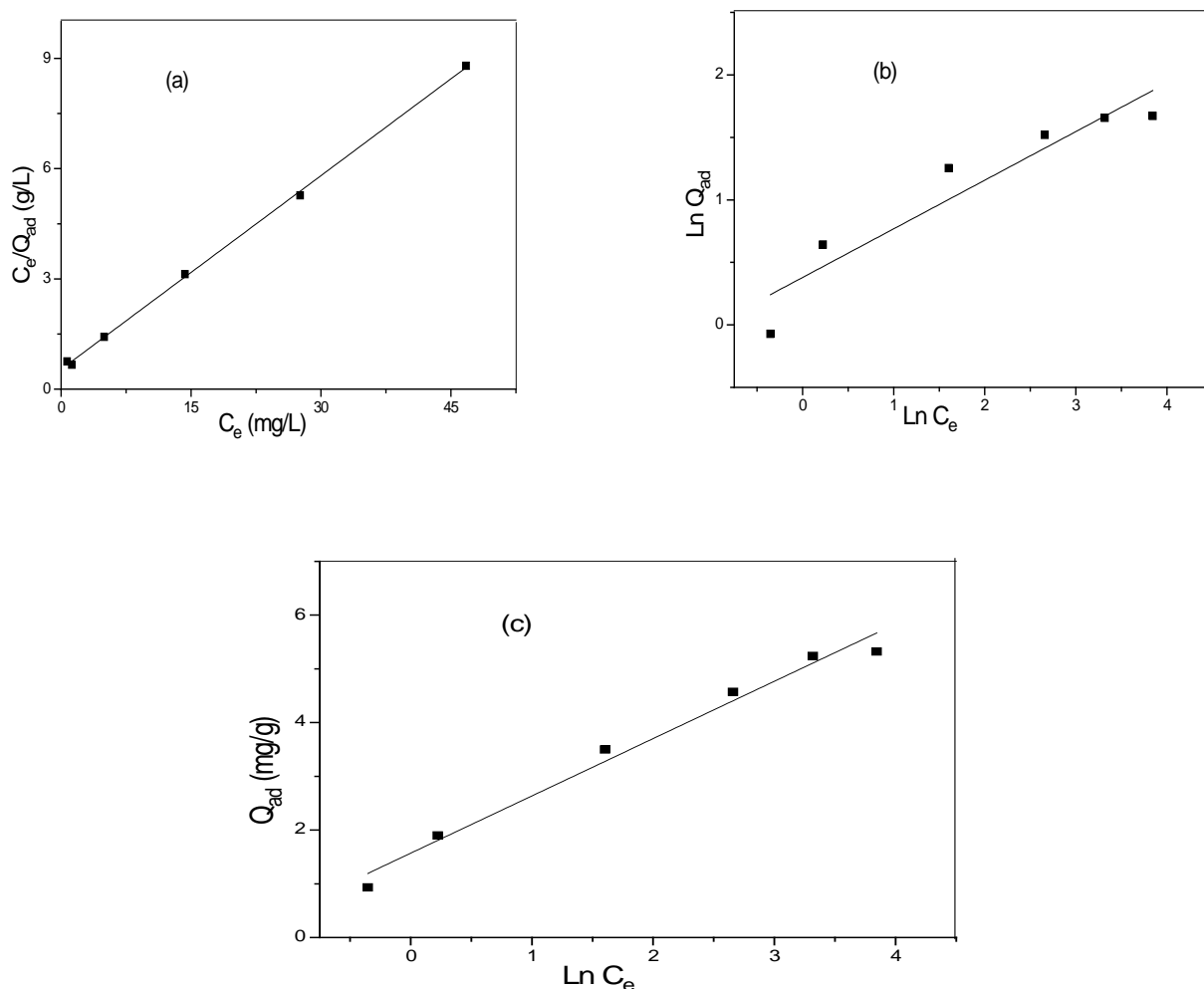


Fig.V.28 (a, b, c) Modèles linéaires: (a) - Langmuir ; (b) - Freundlich ; (c) -Temkin des ions Zn²⁺ sur 1g de l'argile brute (pH: 6 ; temps de contact: 1h; T: 25°C)

Tableau V.17 Comparaison de l'adsorption maximale en monocouche de Pb²⁺ et Zn²⁺ sur différentes argiles

Adsorbants	Q _m (mg/g)		Référence
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	
Argile jordanienne naturelle	66,2	187,0	Al-Degs et al., 2006
Argile Turque (Celtek)	18,08	-	Sari et al., 2007
Argile naturelle (Tunisie) : RS	131,519	22,122	Sdiri et al., 2011
: RY	51,282	15,601	
Aluminium-pillared smectite (Tunisia)	75,35	-	Eloussaief et al., 2013
Na- Montmorillonite (Algeria)	10,77	-	Mimanne et al., 2014
Calcic bentonite (Mostaganem, Algeria)	-	10,75	Larakeb et al., 2017
Argile Algérienne naturelle (Maghnia)	12,4	5,7	Présente étude

V.2.1.9 Influence de la température du milieu sur l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption est un processus, généralement, exothermique (Chitour, 2004).

Les résultats expérimentaux obtenus pour chaque ion métallique à cinq températures différentes (20, 25, 30, 35 et 40 ° C) sont présentés sur la Fig. V.29 (a, b). L'élimination des ions Pb^{2+} a diminué de 99 % à 88% avec l'augmentation de la température de 20 à 40 ° C. Cependant, l'élimination des ions Zn^{2+} varie entre 97% et 95% entre 20 et 40 ° C, ce pourcentage peut donc être considéré comme constant pour les cinq températures différentes.

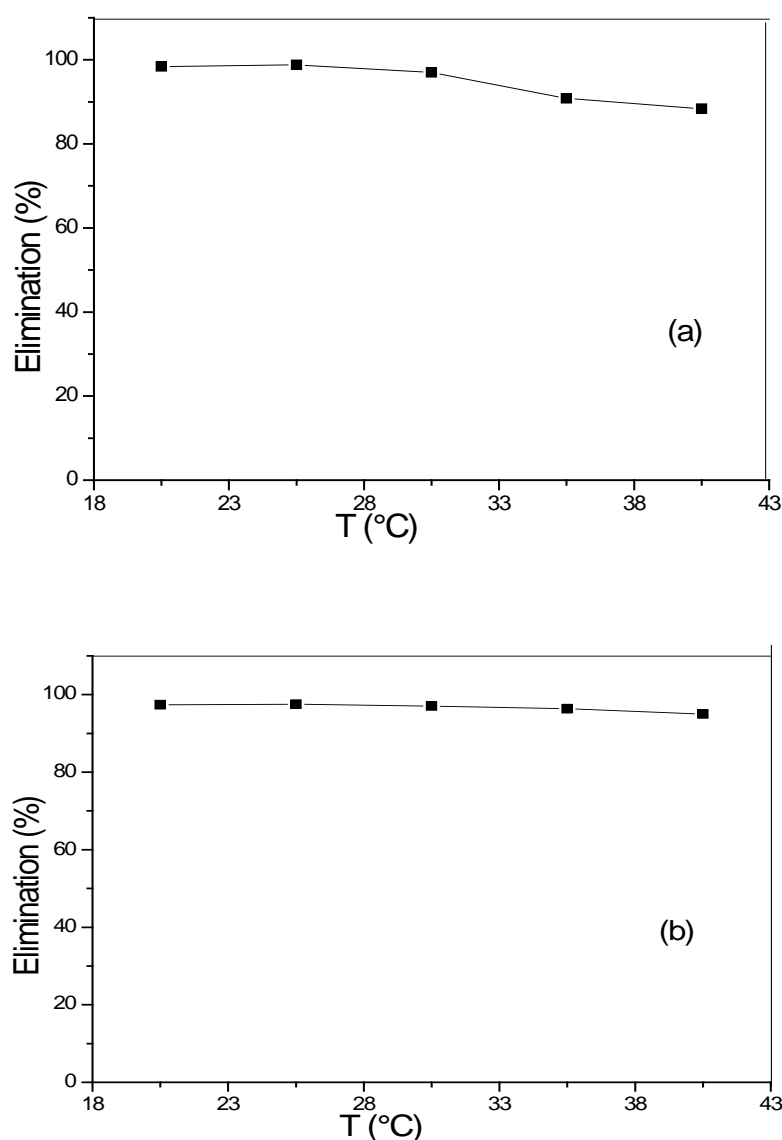


Fig. V.29 (a, b) Effet de la température sur l'élimination de :(a) - Pb^{2+} (pH: 5); (b)- Zn^{2+} (pH: 6); $[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 10$ mg/ L; masse de l'argile brute: 1g; temps de contact: 1h

V.2.1.9.1 Etude Thermodynamique

Le comportement thermodynamique des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute de Maghnia a été décrit en utilisant l'équation d'énergie libre standard de Gibbs (Hefne et al., 2008; Barkat et al., 2014)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (V.7)$$

R (8,314 J/ Kmol): est la constante universelle;

T (K): est la température en Kelvin.

Le coefficient de distribution K_d (L /g) est calculé selon l'équation suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (V.8)$$

K_d (L/g): est la quantité du métal dans l'adsorbant /quantité du métal dans la solution;

C_i et C_e (mg/ L): sont les concentrations initiale et à l'équilibre.

Les paramètres thermodynamiques de ΔG° , ΔH° et ΔS° pour les processus d'adsorption sont calculés à l'aide des équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (V.9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (V.10)$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de $\ln K_d$ par rapport à $1/T$ de l'équation de Van't Hoff (Fig.V.30 a, b).

$$\ln K_d = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (V.11)$$

Les valeurs négatives du paramètre thermodynamique, ΔG° , montrées dans le tableau V.19, indiquent la nature spontanée du processus d'adsorption. Dans cette étude, les valeurs de ΔG° varient entre - 6,98 et - 0,18 kJ/mol indiquant un processus de physisorption et sont en bon accord avec l'étude précédente (Sari al., 2007).

Les valeurs négatives de ΔH° , -106,6 kJ / mol et -30,26 kJ / mol pour l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} indiquent respectivement que l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute est exothermique. Ces faibles valeurs négatives confirment les interactions faibles entre les ions métalliques et le groupe fonctionnel (Si-O-) sur la surface de l'argile, (Sari et al., 2007). Les valeurs négatives de ΔS° reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de l'argile durant l'adsorption des deux ions métalliques (Pb^{2+} et Zn^{2+}), comme elle reflète la diminution du caractère aléatoire du système d'adsorption (Alkan et al., 2007 ; Ada et al., 2009 ; Upenyuet al., 2015).

Tableau V.18 Valeurs du coefficient de distribution (K_d) de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute de Magnhia à différentes températures

T(K)	293	298	303	308	313
Pb^{2+}	6,41	8,4	316	0,98	0,76
Zn^{2+}	3,7	3,9	3,3	2.63	1.83

Tableau V.19 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sur l'argile brute dans l'intervalle de la température étudiée

T(K)	Pb^{2+}			Zn^{2+}		
	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
293			- 6,98			-3,63
298	-106,6	- 0,34	- 5,28	-30,26	-0,091	-3,14
303			- 3,6			-2,68
308			-1,88			-2,23
313			-0,18			-1,77

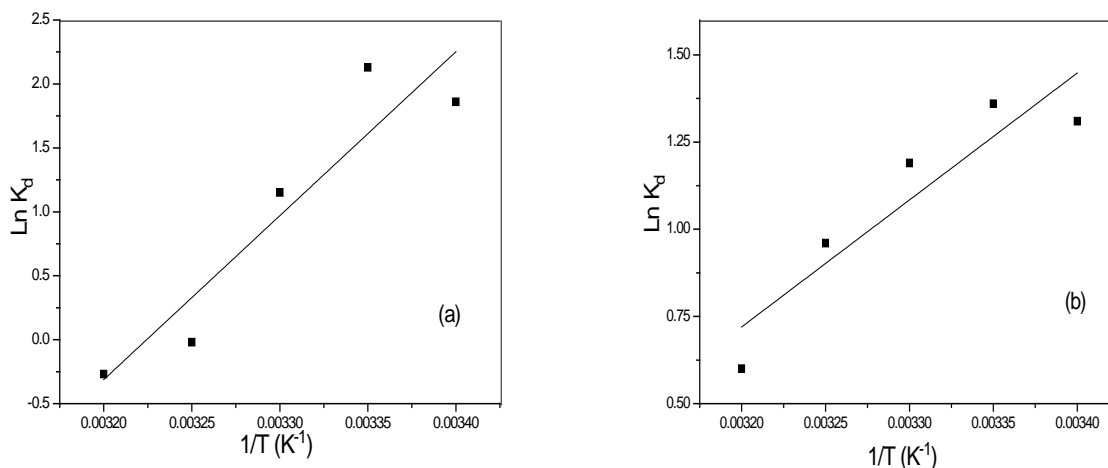


Fig. V. 30 Estimation des paramètres thermodynamiques ΔH° and ΔS°

V.2.1.10 Etude de la désorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par l'argile brute de Magnhia

Afin d'évaluer la régénération de l'argile brute, des expériences d'adsorption-désorption ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Les isothermes d'adsorption et les isothermes de désorption, Fig. 31 (a, b), n'étaient pas significativement différentes sous nos conditions expérimentales, indiquant un processus d'adsorption réversible. Ces résultats expérimentaux obtenus

montrent que les ions adsorbés Pb^{2+} et Zn^{2+} sont facilement désorbés et que le polluant peut être transféré dans le milieu désiré et que l'argile brute peut être potentiellement considéré comme un adsorbant réutilisable pour l'élimination des ions de métaux lourds tels que les ions Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans la solution aqueuse. Fig. 32 (a, b) montre que les différents pourcentages de désorption varient entre 95 et 99 %.

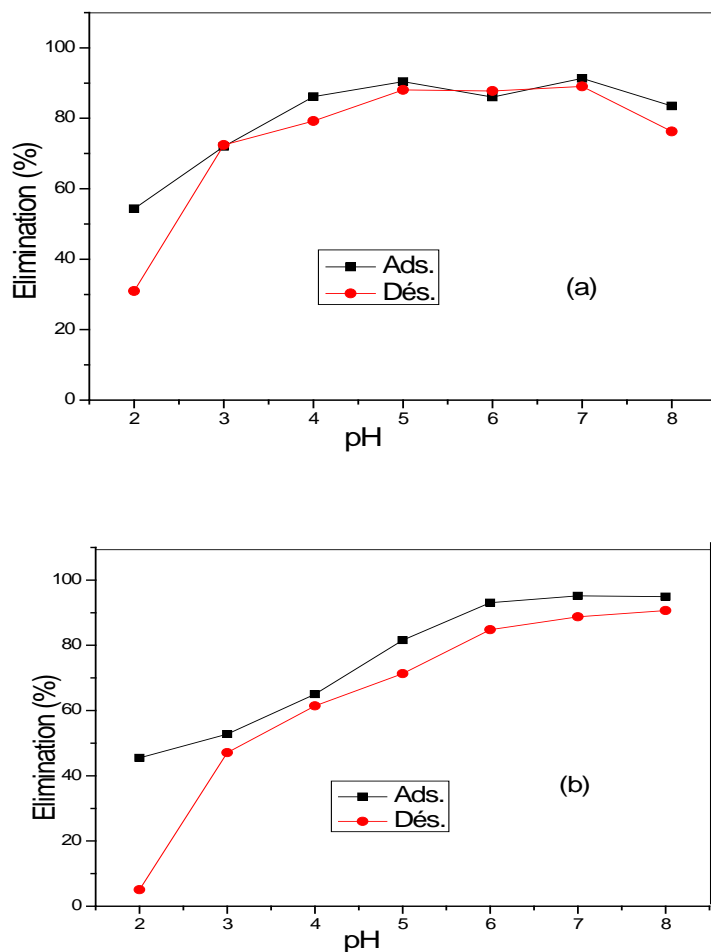
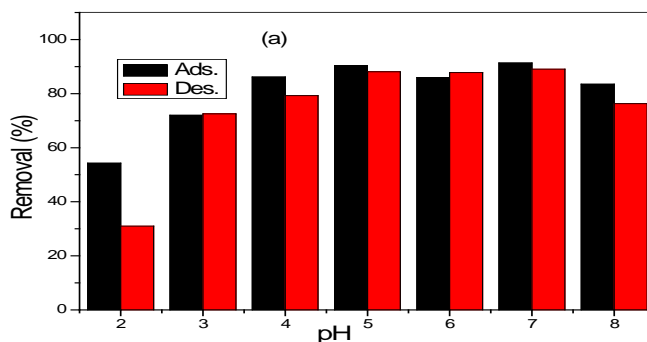


Fig. V.31 (a, b) Etude de l'adsorption- désorption des ions: (a)- Pb^{2+} ; (b)- Zn^{2+} sur 1g (argile brute); ($[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i$: 10 mg/L; temps de contact: 1h ; T: 25°C)



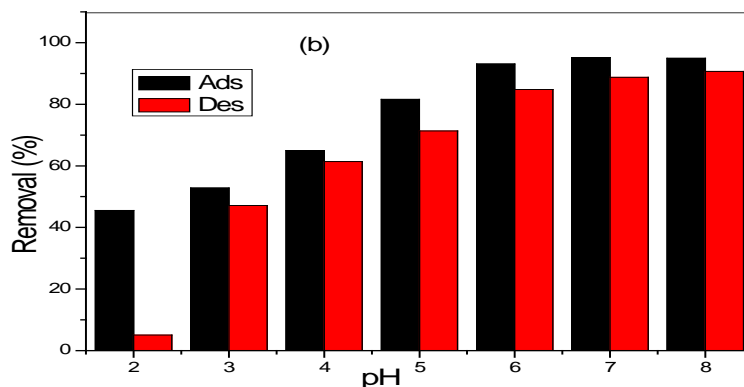


Fig. 32 (a, b) Histogramme d'adsorption- désorption des ions (a)- Pb^{2+} et (b)- Zn^{2+} sur 1g d'argile brute ($[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i : 10 \text{ mg/L}$; temps de contact: 1h ; T: 25°C)

V.2.2 Applications aux solutions réelles

La plupart des systèmes réels ont une composition beaucoup plus complexe que celle des solutions synthétiques.

L'initiation des essais expérimentaux relatifs aux solutions réelles, était durant le travail de magister en collaboration avec le LRC-ONEDD (Ben Aknoun, Alger), dont les résultats d'élimination par adsorption sur l'argile étaient très encourageants.

Dans le cadre du Doctorat, le travail expérimental de l'étude fait suite à un travail déjà entamé précédemment, concernera:

- le traitement des effluents du LRC- ONEDD (chargés en ions Zn^{2+}) ;
- et, les effluents de l'ENPEC (charges en ions Pb^{2+}).

V.2.2.1 Méthodes expérimentales

Dans cette partie de notre étude, nous avons considéré les paramètres optimums, obtenus lors des essais de l'élimination des métaux lourds contenus dans les solutions synthétiques, et les appliqués pour l'élimination des métaux lourds contenus dans les solutions réelles. La concentration initiale en ion métallique est déterminée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou donnée dans le cas du LRC- ONEDD.

V.2.2.2 Elimination des métaux lourds du LRC- ONEDD (l'année 2011)

Le premier essai (dans le cadre du Doctorat), était durant l'année 2011. L'analyse qualitative de l'effluent du LRC- ONEDD (Ben Aknoun) a montré la présence de zinc, du cobalt et du cuivre.

Les résultats expérimentaux obtenus de l'élimination des ions métalliques contenus dans les effluents, rejets de l'unité de production du LRC- ONEDD, par adsorption sur l'argile de Maghnia activée ont, après traitement, donné lieu à une élimination, considérée comme moyenne, des ions Zn^{2+} (48 %), mais plus faible dans le cas des ions Co^{2+} (19 %) et des ions Cu^{2+} (25 %). La présence simultanée de ces 3 ions métalliques dans l'effluent n'a pas montré une influence réciproque « gênante » sur la sélectivité, à pH = 6, et dans l'ordre d'élimination suivant : $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$.

V.2.2.3 Elimination des métaux lourds contenus dans l'effluent de l'ENPEC (O.S, 2013)

Il est à noter que plusieurs essais ont été réalisés durant la période 2011 – 2013. Les résultats de l'élimination des ions métalliques contenus dans les effluents, rejets de l'unité de production de batteries sise à Oued Semmar, par adsorption sur l'argile de Maghnia activée ont, après traitement, montré que le pourcentage d'élimination des ions Pb^{2+} avoisine les 90 % tandis que celui des ions Fe_{tot} avoisine les 81%.

V.2.2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent de l'ENPEC (Oued Semmar)

Les caractéristiques des différents effluents avant traitement (sur site) sont rassemblées dans le tableau V.21. Certains paramètres tels que la température ($T^{\circ}C$), le pH, la conductivité ($\mu S.cm^{-1}$) et la turbidité (NTU) ont été obtenus sur site, pour tous les déchets liquides (E1: Mars 2015), (E2: Mai 2015) et (E3: Décembre 2015), (E4: Février 2016), (E5: Mai 2016). Le pH = 6,9 est considéré comme valeur standard (JO, RADP, décret exécutif n ° 06-141, 2006). Les valeurs de conductivité électrique enregistrées pour les trois effluents (E1, E2 et E5), varient entre 45 et 1912 $\mu S.cm^{-1}$, inférieur à 2000 $\mu S.cm^{-1}$, sont considérées comme des valeurs limites de rejets directs dans le milieu récepteur (JO, RADP, décret exécutif n ° 06-141, 2006). Cependant, pour les deux effluents minéraux E3 et E4, la valeur de la conductivité électrique est supérieure à la norme Algérienne (JO, RADP, décret exécutif n ° 06-141, 2006).

L'analyse quantitative du sel humide de l'effluent E5 (O.S), Tableau V.21, a montré la présence de CaO , MgO , Na_2O , SO_3 et SiO_2 avec une importante perte au feu.

La concentration initiale des ions Pb^{2+} obtenue par SAA dépasse largement la concentration limite de rejet direct dans le milieu récepteur. Cette très grande valeur mesurée à 11h 45 est expliquée par les responsables de l'unité comme suit :

Elle est le résultat des opérations suivantes

- nettoyage des bacs de formation (évacuation de la crasse du plomb) ;
- lavage des plaques (évacuation de la poussière du plomb) ;
- cumule des boues de plomb à travers les caniveaux.

Table V.20 Caractéristiques de différents effluents (Es) avant traitement (sur site)

Paramètres Effluents	T (°C)	pH (± 0.1)	Cond ($\mu S.cm^{-1}$)	Turb (NTU)	[Pb^{2+}] _i (mg/L)
E1 (Mars 2015)	19	5,5	1912	> 1000	8.95
E2 (Mai 2015)	23	6,3	45	75,2	404,16
E3(Déc 2015)	16,7	4	$5,33 \times 10^3$	128	5,91
E4 (Fév 2016)	16,3	11,4	$2,62 \times 10^3$	256	11,64
E5 (Mai 2016)	20,5	6,85	1592	880	9,51

Tableau V. 21 La composition chimiques de l'effluent (E5) de l'ENPEC (O.S) (Wt %)

Composition des oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Perte au feu
Wt (%)	3,41	0,27	0,28	33,63	0,95	22,72	0,16	7,81	0,30	30,5

V.2.2.3.2 Application au traitement des eaux usées industrielles: Une étude de cas de l'effluent d'Oued Semmar

Pour une meilleure évaluation des argiles brutes de Maghnia pour leur utilisation dans l'élimination des ions Pb^{2+} des effluents industriels, les paramètres optimaux obtenus dans cette étude pour l'élimination des ions Pb^{2+} par adsorption sur l'argile brute de Maghnia. Les résultats expérimentaux obtenus pour la période 2013 - 2016 sont rassemblés dans le tableau V.22. La figure V.33 présente les concentrations en ions Pb^{2+} de ces différents E_s avant et après adsorption sur des argiles brutes pour différentes périodes de 2013 à 2016. On peut noter que les pourcentages sont, dans la plupart des cas, en augmentation avec l'augmentation de la masse des argiles. Ainsi, la capacité d'adsorption

des argiles brutes, utilisées dans cette partie de notre travail, présente une bonne affinité pour les ions Pb^{2+} .

Tableau V.22 Elimination des ions Pb^{2+} de différents Es pour la période 2013-2016 par l'argile brute (AB) et activée (AA); (a): 1g; (b): 6g; pH: 5; T: 25°C

Date	[Pb ²⁺] _i (mg/L)		[Pb ²⁺] _f (mg/L)		Elimination (%)	
			(a)	(b)	(a)	(b)
E0: (Mai 2013)	8,5	A A	0,8	-	90,58	-
E1: (Mars 2015)	8,95	AB	4,68	1,97	47,72	78
		AA	3,58	1,81	60	80
E2 : (Mai 2015)	404,16	AB	12,47	8,27	97	98
E3 :(Déc 2015)	5,91	AB	0.00	-	100	-
E4 : (Fév 2016)	11,64	AB	4,63	3,14	60	73
		AA	3,91	2,88	65	76
E5 : (Mai 2016)	9,51	AB	4,44	0,24	53,31	97
		AA	3,84	0,96	60	90

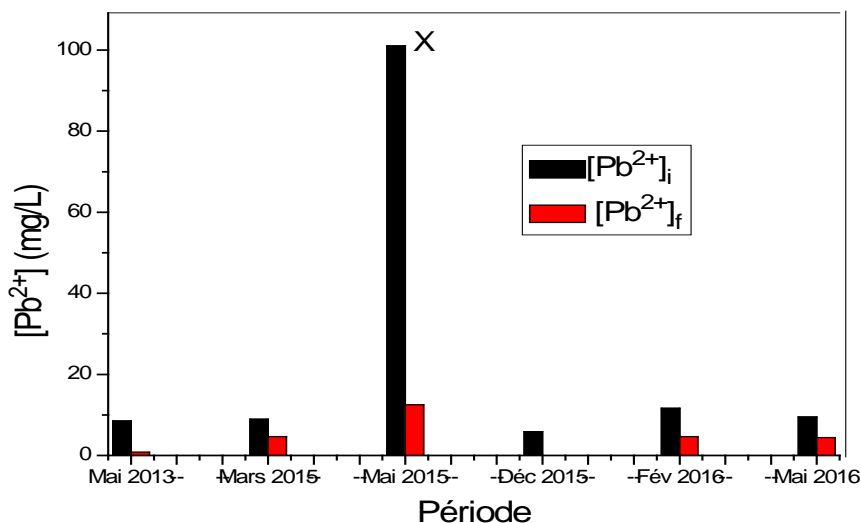


Fig. V.33 Histogramme des concentrations des ions Pb^{2+} contenus dans différents effluents avant et après adsorption par l'argile brute de Maghnia pour la période 2013-2016; {x: la $[Pb^{2+}]_i$ est diluée 4 fois}

V.2.3 Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent à une échelle supérieure

Durant cette application, un essai d'adsorption est réalisé pour une échelle supérieure. D'où l'étude de l'effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent de Mai 2016 est

effectuée par mis en contact de 6,8 L d'effluent avec 68 g d'argile brute de Maghnia (a raison de 10g/L). L'agitation a été réalisé dans un petit bassin en verre, d'où les dimensions sont: -Longueur: 27 cm; -largeur: 24 cm; -hauteur de l'effluent: 10,5 cm. Le temps de contact est varié de 10 à 180 minutes, le pH: 5 ; T: 25,5 °C.

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'élimination des ions Pb^{2+} contenant dans cet effluent a donné des résultats satisfaisants, un pourcentage d'élimination qui avoisine les 88 % pour un temps d'équilibre qui peut être estimé à 40 minutes. Au-delà de ce laps de temps, nous pouvons néanmoins observer une diminution du pourcentage d'élimination. Toutefois, ces résultats sont satisfaisants, Fig. V.34.

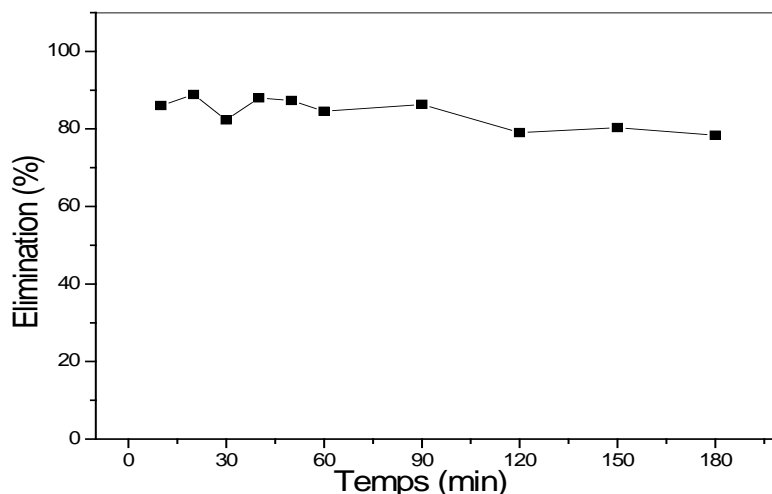


Fig. V.34 Influence du temps de contact sur 68,04 g de l'argile brute de Maghnia ($[Pb^{2+}]_i = 9,51 \text{ mg / L}$; pH: 5; T : 25.5°C)

V.2.3.1 Ordre cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'argile brute de Maghnia. Modélisation

Le tableau V.23 regroupe les paramètres calculés à partir de la courbe de la Fig.V.35. Les résultats expérimentaux ont montré un bon ajustement avec le modèle de pseudo-second ordre, pour un coefficient de corrélation de 0,99.

Tableau V.23 Paramètres cinétiques de sorption de Pseudo-second ordre de Pb^{2+} sur l'argile brute (Q_{cal} : valeur calculée; Q_{exp} : valeur expérimentale)

$Q_{(cal)}$ (mg/g)	$Q_{(exp)}$ (mg/g)	K_2 (g mg ⁻¹ mn ⁻¹)	R^2
0,74	0,83	0,37	0,997

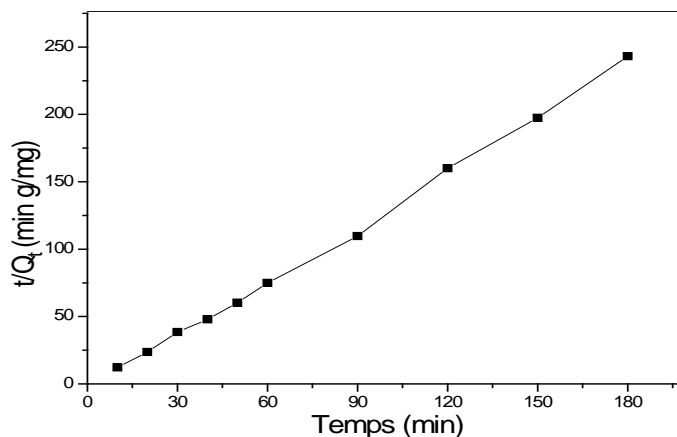


Fig. V.35 Cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} par l'argile brute; pH des solutions: 5 ± 0.1 ; T: $25.5^{\circ}C$.

V.2.4 Etude sur site de l'ENPEC de l'élimination des ions Pb^{2+} (année 2017)

L'adsorption des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent de l'ENPEC sur l'argile activée ou brute de Maghnia se faisant très bien à l'échelle de laboratoire.

Afin d'estimer l'efficacité du traitement de cet effluent avec l'argile brute de Maghnia, un essai d'élimination des ions Pb^{2+} est réalisé sur site (ENPEC). L'agitation est réalisée dans le premier bassin de l'usine (avant le bassin de neutralisation), Fig. V.36, les dimensions ont été choisies selon la quantité d'argile disponible.



Fig.V.36 Photos du dispositif de l'élimination des ions Pb^{2+} utilisé sur site

Des prélèvements ont été réalisés avant et après traitement. Le temps d'équilibre a été estimé à dix minutes. La température de l'effluent est comprise entre 31,5°C et 36°C. Le pH n'est pas imposé, l'adsorption est réalisée à la valeur du pH de l'effluent.

Les résultats obtenus de cet essai ont montré que :

- la concentration initiale des ions Pb^{2+} n'influe pas sur le pourcentage d'élimination, d'où, le meilleur pourcentage est signalé pour une concentration moyenne par rapport aux concentrations trouvées, tableau V.24 ;

- la valeur du pH de l'effluent varie entre 1,5 et 5,93 dans l'intervalle du temps d'étude (pH acide est la conséquence de nettoyage des bacs de formation qui contiennent de l'acide) ;

- les meilleurs pourcentages d'adsorption sont obtenus pour des pH:4,45 (79,78 %), 5,5 (48,65%) et 5,7 (20,61%), tableau V.24 et Fig.V.37. Ce résultat confirme la valeur du pH optimale utilisée dans nos conditions du travail.

Tableau V.24 Caractéristiques de l'effluent de l'ENPEC avant et après traitement

Avant traitement			T (°C)	Après traitement			
Heure du prélèvement	pH	[Pb ²⁺] _i (mg/L)		Heure du prélèvement	pH	[Pb ²⁺] _f (mg/L)	Elimination (%)
9H 45	4,45	6,125		9h 55		1,238	79,78
10h 05		6,954	31,5	10h 15		5,403	22,30
10h 40	2,23	6,125		10h 50	2,4	6,044	1,32
10h 55	5,7	2,805	33	11h 05	5,83	2,227	20,61
11h20	1,5	5,966		11h30	1,92	6,039	-
11h 45	5,5	11,16		11h 55	2,44	5,730	48,65
12h	2,31	6,097		12h 15	2,28	4,975	18,40
13h 20	5,93	3,734	36	13h 30	3,8	5,734	-
13h 45	2,98	6,332		13h 55	2,95	5,469	13,63

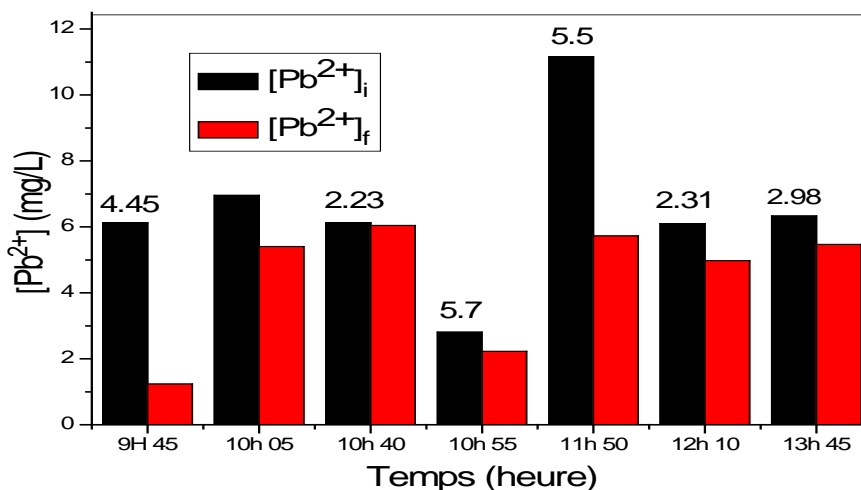


Fig. V. 37 Histogramme des concentrations des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent avant et après traitement par l'argile brute de Maghnia

Conclusion

Dans cette étude, les données expérimentales obtenues dans le processus d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} des deux déchets de l'industrie produisant des batteries et des déchets générés par LRC, respectivement sur des matériaux argileux ont indiqué que:

- les pourcentages d'élimination variaient entre 90 et 98% pendant 40 min de temps de contact;
- le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre d'SA et de E_s ;
- les modèles d'isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin sont utilisés, ces trois modèles d'isothermes suivent approximativement pour les présentes données l'ordre:

Freundlich > Langmuir = Temkin pour Pb^{2+} et Langmuir > Temkin > Freundlich pour Zn^{2+} .

La capacité d'adsorption en monocouche obtenue était de 12,4 mg / g pour Pb^{2+} et de 5,7 mg /g pour Zn^{2+} ;

- le paramètre thermodynamique, ΔG° variant entre - 6,98 et - 0,18 kJ.mol⁻¹, indique la nature spontanée du processus d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} .
- la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} a été comparée à divers matériaux argileux en tant qu'adsorbants rapportés dans la littérature;
- le matériau argileux est un adsorbant potentiel et efficace pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} à la fois de leur solution aqueuse (SA) et des déchets liquides industriels (E).

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons procédé à l'application du processus d'adsorption à l'échelle industrielle pour l'élimination des ions Pb^{2+} . L'agitation a été réalisée directement sur l'effluent du site de l'ENPEC, le pH n'était pas imposé. Les résultats obtenus sont très satisfaisants :

- les meilleurs pourcentages d'élimination avoisinent les 80 %, 49 % et 21 % pour des pH variant entre 4,5 et 5,7.

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif principal l'application de l'argile de Maghnia à l'état naturel comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds contenus dans des effluents industriels liquides, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux.

Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'élimination des ions Pb^{2+} contenus dans les effluents de l'ENPEC – Oued Semmar, à l'échelle de laboratoire et sur site (échelle industrielle).

Des échantillons de deux lots d'argile ont été traités et caractérisés au moyen de techniques physico-chimiques et spectroscopiques (analyse granulométrique, analyse chimique, DRX, FT-IR, MEB) afin d'obtenir des informations concernant leur composition et leur structure.

Les résultats expérimentaux obtenus ont révélé que:

- la taille moyenne des particules d'argile avoisine les 96 μm ;
- les constituants prédominants de cette argile sont la silice ($\approx 63\%$) et l'aluminium ($\approx 17\%$). Ce résultats est confirmé par l'infrarouge (présence des bandes de liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al) ;
- la présence d'illite (35,8 %) est confirmée par le pourcentage de K_2O (2,041%) trouvé dans les deux lots;
- le micrographe de l'argile révèle que ses poudres existent sous forme d'un mélange de tailles variant entre 3.75 μm et 111,11 μm de diamètre.
- la diffraction des rayons X sur la fraction fine ($\leq 2 \mu m$), après traitement, montre que cet échantillon contient 36% d'illite. Ceci permet de noter qu'il est probablement un interstratifié illite-smectite;
- la surface spécifique mesurée par la méthode de BET est de 21,26 ; 62,24 et 9,67 m^2/g de l'argile brute, activée et polluée par les ions Pb^{2+} , respectivement ;
- la distribution de la taille des pores (des trois échantillons) affiche un seul pic caractéristique dans la région des micropores ($r_p \approx 1,88 \text{ nm}$), selon la classification de l'IUPAC (Sing et al., 1985);
- l'allure des isothermes d'adsorption - désorption de l'argile brute n'a pas changé après adsorption des ions Pb^{2+} contenus dans l'effluent ENPEC, cela signifie qu'il n'y a pas un effet de colmatage des pores ;
- le volume occupé par les ions Pb^{2+} est de 3,18 cm^3/g ;

- la CEC est de 66,66 mol eq /Kg : une valeur inférieure à celles généralement admises pour des smectites et plus élevée que celles des illites.

Dans un deuxième temps nous avons procédé à l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les solutions aqueuses en mettant en œuvre différents paramètres réactionnels : -la cinétique d'adsorption ; -l'effet de la température du milieu ; -la concentration initiale des deux solutés ; -l'effet du pH sur l'adsorption et la désorption des deux métaux.

L'étude a montré que :

- la cinétique d'élimination était très rapide, avec un pourcentage très élevé dès les dix premières minutes ($> 90\%$). L'équilibre est estimé à 40 et 30 minutes pour les deux ions Pb^{2+} et Zn^{2+} respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature (Achour et Youcef 2003).

La valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e), calculée à partir du modèle de pseudo-second ordre, est proche de celle déterminée expérimentalement. Ce qui confirme que la cinétique d'adsorption des deux ions Pb^{2+} et Zn^{2+} par l'argile brute est décrite de manière satisfaisante au pseudo second-ordre ;

- pour le modèle basé sur la diffusion, les résultats montrent que la diffusion intra particule n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme de cinétique des deux ions ;

-les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), variant entre -6,98 et -0,18 kJ /mol (ions Pb^{2+}) et -3,63 et -1,77 (ion Zn^{2+}), et de ΔH° -106,6kJ /mol (ions Pb^{2+}) et -30,26 kJ /mol (ion Zn^{2+}) indiquent le processus d'adsorption est de nature spontanée et exothermique (Naseem et al., 2001)

Ces valeurs négatives et faibles confirment les faibles interactions entre les ions métalliques et le groupe fonctionnel (Si-O-) sur la surface d'argile (Sari et al., 2007).

Les pourcentages d'élimination sont très importants pour les faibles concentrations initiales :

97% (ions Pb^{2+}) et $\geq 50\%$ (ions Zn^{2+}). Ces résultats sont en bon accord avec une étude antérieure (Mohammed-Azizi et al., 2013) ;

- les trois modèles d'adsorption, celui de Langmuir, Freundlich et de Temkin ont été testés pour décrire la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les données expérimentales suivent approximativement l'ordre: Freundlich $>$ Langmuir = Temkin (ions Pb^{2+}) et, Langmuir $>$ Temkin $>$ Freundlich (ions Zn^{2+}). La capacité d'adsorption de la monocouche, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir est de 12,4 mg/g (ions Pb^{2+}) $>$ 5,7 mg/g (ions Zn^{2+}).

- Afin d'évaluer la régénération de l'argile, des expériences d'adsorption-désorption ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les ions Pb^{2+} et Zn^{2+} sont facilement désorbés indiquant la réversibilité du processus d'adsorption. Ce résultat expérimental permet le transfert du polluant vers le milieu désire et l'argile peut être potentiellement considérée comme un adsorbant réutilisable.

Dans une tentative de comprendre l'élimination des métaux lourds contenus dans les solutions réelles par adsorption sur les argiles, nous avons procédé à une étude comparative, dans les mêmes conditions expérimentales, entre les solutions aqueuses et réelles (effluents):

1-effet de la masse d'argile sur l'élimination des ions Pb^{2+} , les résultats obtenus révèlent:

-dans le cas des solutions aqueuses, le pourcentage d'élimination des ions Pb^{2+} atteint les 97 % pour une masse d'argile ≥ 2 grammes d'argile brute;

- dans le cas de l'effluent, le pourcentage d'élimination des ions Pb^{2+} atteint les 75 % pour une masse ≥ 6 g;

2-l'étude de la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} montre que :

-le modèle du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions Pb^{2+} Zn^{2+} aussi bien dans le cas synthétique ou réel, le coefficient de corrélation (R^2) est supérieur à 0,99. Les valeurs de (Q_e) calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement.

Dans un deuxième temps, notre travail a été consacré à l'étude de l'effluent de l'unité ENPEC :

-l'analyse chimique du sel humide de l'effluent d'Oued Semmar a montré la présence de la chaux (CaO: 33,6%) qui entre dans le procédé de neutralisation de l'effluent, la soude (NaOH: 7,8%), le trioxyde de soufre (SO_3 : 22,7%) qui est un produit de l'acide sulfurique utilisé dans la préparation de la pâte de PbO.

-la concentration des ions Pb^{2+} varie entre 1,44 et 404,16 mg/L selon la période et le temps du prélèvement.

L'étude de la cinétique d'adsorption, par mise en contact de six litres d'effluent avec 68 grammes de l'argile brute de Maghnia révèle que:

-le pourcentage d'élimination des ions Pb^{2+} avoisine les 88% pour un temps d'équilibre qui peut être estimé à 40 minutes ;

- le modèle de pseudo- second ordre décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions Pb^{2+} pour un coefficient de corrélation de 0,99, les valeurs de Q_e calculées par ce modèle (0,74 mg/g) n'est pas en bon accord avec celle déterminée expérimentalement (0,83 mg/g).

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons procédé à l'application du processus d'adsorption à l'échelle industrielle pour l'élimination des ions Pb^{2+} . L'agitation a été réalisée directement sur l'effluent du site de l'ENPEC, le pH n'était pas imposé. Les résultats obtenus sont très satisfaisants :

- les meilleurs pourcentages d'élimination avoisinent les 80 %, 49 % et 21 % pour des pH variant entre 4,5 et 5,7.

Le matériau argileux est un adsorbant potentiel et efficace pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} à partir des solutions aqueuses ou à partir des effluents industriels.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique et applicables au traitement des effluents industriels.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite du travail et ouvrent de nouvelles perspectives pour l'étude du mécanisme de fixation des métaux lourds sur ce matériau argileux afin d'enrichir la base des données des matériaux Algériens.

Aussi, il est très intéressant et ce, pour des raisons écologiques, de réaliser une étude en collaboration avec les spécialistes en géologie pour une possible réutilisation de cette argile polluée par les métaux lourds.

Références

Achour S, Youcef L (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680 (02): 68-81.

Ada K, Sema Tan A E, Yalcin E (2009). Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies. *Journal of Hazardous Materials* 165 (1-3): 637 - 644.

Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, Issa A A, Khraisheh MA, Walker GM (2006). Sorption of Zn (II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Res* (14): 2645-2658.

Allothman Z A (2012). A review: fundamental aspects of silica mesoporous materials. *Materials* (5): 2874 - 2902.

Amacher M C, Henderson R E, Breithaupt M D, Seale C L , La Bauve J M (1990). Unbuffered and buffered salt method for exchangeable cations and effective Cation-Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Journal* (54): 1036 -1042.

Arbaoui F, Boucherit M N (2014). Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study. *Applied Clay Science* (91–92): 6 -11.

Assameur H, Boufatit M (2012). Contribution to the removal study of Co²⁺ ions by acid-activated clay from Maghnia (Algeria): equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment* (1-3):315 - 323.

Bardon C (1983). Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'IFP* (38): 621- 626.

Barkat M, Chegrouche S, Mellah A, Bensmain B, Nibou D, Boufatit M (2014). Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium (II) and Chromium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* (4): 210 - 226.

Belhocine F (2013). Contribution à l'étude de l'adsorption compétitive des ions Cd²⁺ et Pb²⁺ par une argile activée (argile de Maghnia) à partir de système aqueux. Modélisation. Thèse de doctorat. Université Houari Boumediene, Algérie : 50 -51.

Boufatit M, Ait-Amar H, McWhinnie WR (2007). Development of Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2- dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* (1-3):394 - 406.

Bouhali H (2015). Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques : influence des conditions de synthèse et adsorption de cov. Thèse de doctorat. Université d'Ahmed Ben Bella Oran, Algérie : 63 - 73.

Boulinguia J E, Nkoubou C, Njoya D, Thomas F, Yvon J (2015). Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne – Libreville; Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clays Science* (115): 132 - 144.

Bouna L (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine Marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France : 120 -121.

- Brunauer S, Emmett P H, Teller E (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* (60): 309.
- Caillère S, Hénin S (1963). *Minéralogie des argiles*, Edition Masson, Paris.
- Caillere S, Henin S, Rautureau M (1982). *Minéralogie des argiles*. Tomes 1 et 2. Paris, Masson : 184 -189.
- Chegrouche S, Mellah A, Barkat M (2009). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* (235): 306 - 318.
- Chen H, Zhao J (2009). Adsorption study for removal of congo red anionic dye using organo-attapulgite. *Adsorption* (15): 381 -389.
- Chitour. C.H, (2004). *Physico - Chimie des surfaces. L'adsorption liquide –solide*, 2^{ème} édition augmentée. Office des Publications Universitaires.
- Chouchane T, Chouchane S, Boukari A (2013). Elimination du manganèse en solution par le kaolin. Etude cinétique et thermodynamique. *Revue des Energies Renouvelables* (2) : 313 -335.
- Churchman G J, Askary M, Peter P, Wright M, Raven M D, Self P G (2002). Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian bentonite. *Appl. Clay Sci.* (20): 199 - 209.
- Décret exécutif n° 02-115 du 3 avril (2002) portant création de l'observatoire national de l'Environnement et du Développement durable.
- Dib S, Boufatit M (2009). Equilibrium study of adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment* (5):106 -110.
- Duc M(2002). Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de doctorat. Ecole Centrale Paris, France : 41p.
- El Qada E N, Allen S J, Walker G M (2007). Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes onto Steam-Activated Bituminous Coal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (14): 4764 - 4771.
- Eloussaief M, Hamza W, Kallel N, Benzina M (2013). Wastewaters decontamination: mechanisms of Pb (II), Zn(II), and Cd(II) competitive adsorption on Tunisian smectite in single and multi-solute systems. *Environ Prog Sustain Energy* 32 (2): 229 -238.
- Eslinger E, Pevear D (1988). *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. SEPM Short Course Notes no. 22. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA.
- Guerraoui F, Zamama M, Ibnoussina M (2008). Caractérisation minéralogique et géotechnique des argiles utilisées dans la céramique de Safi (Maroc). *African Journal of Science and Technology. Science and Engineering Series* (9): 1- 11.
- Hefne J A, Mekhemer W K, Alandis N M, Aldayel O A, Alajyan T (2008). Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. *International Journal of Physical Sciences* (3): 281- 288.
- Ho Y S, McKay G (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* (34): 451 - 465.

- Ho Y S, McKay G (2003). Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents, *Process Biochemistry* (7): 1047 -1061.
- Ho Y S (2006). Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Cadmium Onto Tree Fern: A Comparison of Linear and Non-Linear Methods, *Water Research* (1): 119 -125.
- JO, RADP, Décret exécutif No. 06-141 (2006) 24 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 23 avril 2006. Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels.
- JOZJA N (2003). Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, France : 88 -90.
- Kadouche S (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie : 92 - 101.
- Karadag D, (2007). Modeling the Mechanism, Equilibrium and Kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of Non Linear Regression Analysis. *Dyes and Pigments*, 74 (3) 659 - 664.
- Konicki W, Sibera D, Mijowska E, Lendzion-Bielun Z, Narkiewicz U (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* (398) : 152 -160.
- Kouloughli S (2007). Étude expérimentale des mélanges sable bentonite- leurs performances comme barrières de confinement dans les C.E.T. Thèse de doctorat. Université de Mentouri Constantine Algérie: 101p.
- Lagergren S (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskap sakademiens*, (24): 1 - 39.
- Larakeb M, Youcef L, Achour S (2017). Removal of zinc from water by adsorption on bentonite and kaolin. *Athens J Sci*: 47 -57.
- Malterre H, Alabert M, (1963). Nouvelles observations au sujet d'un mode rationnel de classement des textures des sols et des roches meubles, pratique de l'interprétation des analyses physiques. *Bulletin de l'AFES* (2): 76 - 84.
- Mays T J (2007). A new classification of pore sizes, in: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Eds.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 57- 62.
- Mimanne G, Benhabib K, Benghalem A, Taleb S (2014). Etude de l'adsorption des métaux lourds (Pb et Cd) en solution aqueuse sur Charbon Actif et montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium montmorillonite from western Algeria). *J Mater Environ Sci* 5(4):1298-1307.
- Mohammed Azizi-Mekhaldi F (2010). Etude des équilibres d'adsorption des ions métalliques Zn²⁺ et Pb²⁺ en solution aqueuse sur une argile. Modélisation. Thèse de magister. Université Houari Boumediene, Algérie : 57 -59.

- Mohammed-Azizi F, S. Dib, M. Boufatit (2011). Treatment, characterization and Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} and adsorption behaviour of chemically treated bentonite clay: a comparative study. *Journal of Materials Science, Epióanyag*, 63. evf (1–2) szam 24-27.
- Mohammed-Azizi F, Dib S, Boufatit M (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalination and Water Treatment*: 1- 12.
- Mohammed-Azizi F, Boufatit M (2018). Assessment of raw clays from Maghnia (Algeria) for their use in the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from industrial liquid wastes: a case study of wastewater treatment. *Arabian Journal of Geosciences*: 1 -18.
- Moore D M, Reynolds R C (1989). *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay minerals*. Oxford University Press, Oxford New-York, USA: 322p.
- Naseem R, Tahir S S (2001). Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using bentonite as adsorbent. *Water Res.* 35 (16) 3982- 3986.
- Richer A, Forges De, Feller C, Jamagne M, Arrouays D (2008). Perdus dans le triangle des textures. *Étude et Gestion des Sols* (2) :97 -111.
- Ostroumov M, Lasnier B, Fritsch E, Lefrant S (2000). Spectres diagnostiques de réflexion des minéraux dans le domaine infrarouge lointain. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 17 (2): 163-167.
- Pechenyuk S I, (1999). The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, *Russ. Chem. Bull* (6): 1017-1023.
- Rais A, Rajeev K, Shaziya H (2010). Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxid coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*: 1 -7.
- Ravina I, Gurovich E (1977). Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. *Soil Science Society of America Journal* (41): 319-322.
- Rodier J, Legube B, Merlet N (2009). *L'analyse de l'eau*, 9ème Ed. Dunod, Paris, Partie D: Eaux résiduelles : 966-1007.
- Sari A, Tuzen M, Soylak M (2007). Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J Hazard Mater* (114): 41 – 46.
- Samake D, Fabien T, Pléa M, Greneche J M, Poinsignon C, Debionne J L, Charlet L (2012). A natural nano kaolinite clay from Marakabassi Mali for Chromium (III) removal in tanning effluents : I. Structure and surface characterization. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (034): 1 – 11.
- Sdiri A, Higashi T, Jamoussi F, Bouaziz S (2012). Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *J Environ Manag* 93 (1):245 - 253.
- Sdiri A, Higashi T, Hattab T, Jamoussi F, Tasea N (2011). Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal* (172): 37- 46.
- Sebel H (2013). Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices phosphocalciques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France: 40 - 121.

- Shehata N, El-Geundi M S, Ashour E A, Abobeah R M A (2016). Structural characteristics of the Egyptian clay as a low-cost adsorbent. *International Journal of Chemical and Process Engineering Research* (2): 35 - 45.
- Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquèrol J, Siemieniewska T (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* (57): 603-619.
- Suryadi I, Felycia Edi S, Aning A (2015). *Clay Materials for Environmental Remediation*, Springer briefs in molecular science, 113 - 117.
- Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth S W (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (87): 1051 -1069.
- Toor M, Jin B (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* (187): 79 - 88.
- Upenyu G, Joylene M, Mambo M (2015). Pb (II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover .A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection* (9 3): 192 – 200.
- Velde B (1992). *Introduction to clay minerals*. Chapman and Hall.
- Zahaf F (2017). *Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants*. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie: 111- 113.
- Zenasni M, A Benfarhi S, Merlin A, Molina S, George B, Meroufel B, (2012). Adsorption of Cu (II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Natural Science* (11): 856 –868.

Publication



Assessment of raw clays from Maghnia (Algeria) for their use in the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from industrial liquid wastes: a case study of wastewater treatment

Fettouma Mohammed-Azizi¹ · Makhlof Boufatit¹

Received: 20 September 2017 / Accepted: 26 December 2017

© Saudi Society for Geosciences 2018

Abstract

Homogenized samples of raw clays resulting from two (2) different lots of natural clays from Maghnia (Algeria) have been assessed for their potential use in the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from industrial liquid wastes (LW). Raw and acid-activated samples have been characterized by powder X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, electron microscopy (SEM), and X-ray fluorescence (XRF) and used as adsorbents for the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous system using adsorption method under different conditions. The effect of factors including contact time, pH, and dosage on the adsorption properties of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions onto clays was investigated at 25 °C. The obtained results revealed that the removal percentages of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions, from both aqueous solution (AS) and LW, were varying between 90 and 98% for 40 min and optimal pH values ranged from 5 to 6 for Pb^{2+} and Zn^{2+} ions, respectively. The kinetics of both Pb^{2+} and Zn^{2+} ion adsorption fitted well with the pseudo-second-order model. Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption isotherms were used, and their constants were evaluated. The values of thermodynamic parameters, ΔH° , ΔS° , and ΔG° indicated that the adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions was spontaneous and exothermic process in nature. The adsorption and desorption isotherms indicated that Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption to raw clays was reversible. The experimental results obtained showed that the raw clays from Maghnia (Algeria) had a great potential for removing Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from industrial liquid wastes using adsorption method.

Keywords Clay · Pb^{2+} · Zn^{2+} · Wastewater treatment · Kinetic · Thermodynamic

Introduction

It is known that liquid wastes are considered a great environmental problem over the world because the wastes are neither recycled nor treated adequately but just mainly land filled and thus come into the food chain (Quek et al. 1998; Nguyen et al. 2013; Fathi et al. 2014; Panda and Mohanty 2014). Lead and zinc, known to be very toxic, have received an immense interest in the scientific literature because of their non-biodegradable nature and tendency to accumulate and

concentrate in living bodies. The maximum permissible levels are regulated in drinking water, industrial effluents, and agricultural soils (Poëy and Philibert 2000; JO, RADP, Décret exécutif no. 06-141 2006; Carrillo-Gonzalez et al. 2006; Rai et al. 2012; Lasheras-Zubiate et al. 2012). Many studies have been carried out using methods of adsorption and retention on different supports such as activated carbon and silica (Ho 2005; Liu et al., 2006; Bhattacharya et al. 2006; Ayaria et al. 2007; Sari et al. 2007; Hefne et al. 2008; Xu et al. 2008; Chegrouche et al. 2009; Dib and Boufatit 2009; Fan et al. 2009; Eloussaief and Benzina 2010; Assameur and Boufatit 2012; Sdiri et al. 2012; Malamis and Katsou 2013; Piri et al. 2016; Sdiri et al. 2016). However, the complex nature of wastes known for their analytical difficulties encourages performing experimental protocol which is reliable, reproducible, and associated with mastering the techniques of analysis essential for the acquisition of experimental information in quantity and quality (Ho and MacKay 1998; Ho and MacKay 1999; Mohammed-Azizi et al. 2013).

✉ Makhlof Boufatit
mboufatit@usthb.dz

¹ Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, Faculté de Chimie-U.S.T.H.B., B.P.: 32, El-Alia, Bab-Ezzouar, 16111 Alger, Algeria

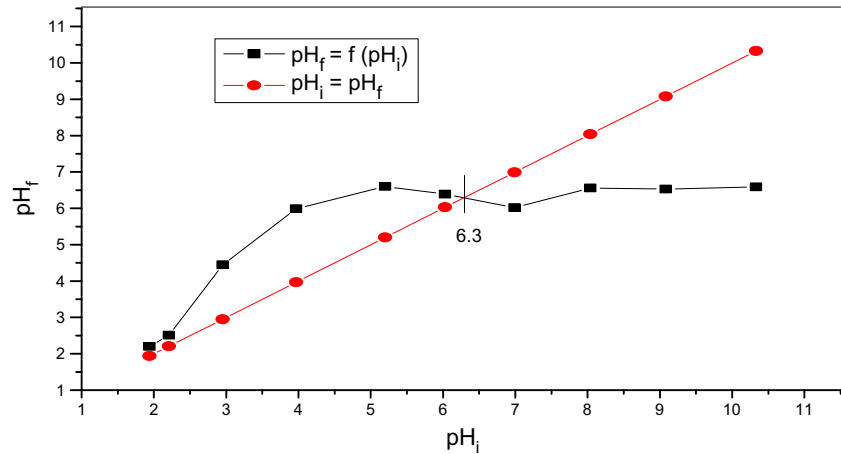
Table 1 Characteristics of different LWs before treatment (on site)

Parameters Liquid wastes	T (°C)	pH (± 0.1)	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Turb (NTU)	$[\text{Pb}^{2+}]_i$ (mg L^{-1})
LW1 (March 2015)	19	5.5	1912	> 1000	8.95
LW2 (May 2015)	23	6.3	45	75.2	404.16
LW3 (Dec 2015)	16.7	4	5.33×10^3	128	5.91
LW4 (Feb 2016)	16.3	11.4	2.62×10^3	256	11.64
LW5 (May 2016)	20.5	6.85	1592	880	9.51

Table 2 The chemical composition of the LW5 from O.S. (wt%)

Oxide composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Loss of ignition
Wt (%)	3.41	0.27	0.28	33.63	0.95	22.72	0.16	7.81	0.30	30.5

Fig. 1 The pH_{PZC} of raw clay from Maghnia (0.01 M KNO_3 ; m (clay) 0.05 g; contact time 48 h)



The use of experimental measurement results is an excellent opportunity to apply the acquired knowledge and to allow us to compare with the difficulties found in the real receiving medium where different and various liquid mixtures exist. For the

sorption of pollutants from wastewater, it is important to be able to predict the rate at which pollutant is removed from aqueous solution in order to design appropriate sorption treatment plants (Ho and MacKay 1998; Mohammed-Azizi et al. 2013).

Fig. 2 Pore size distribution curve of samples for raw clay and raw clay-Pb²⁺ according to the BJH method (Barrett et al. 1951)

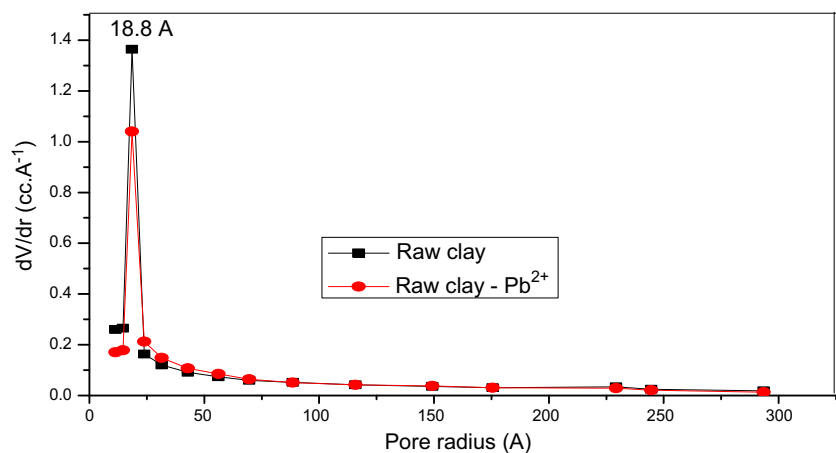
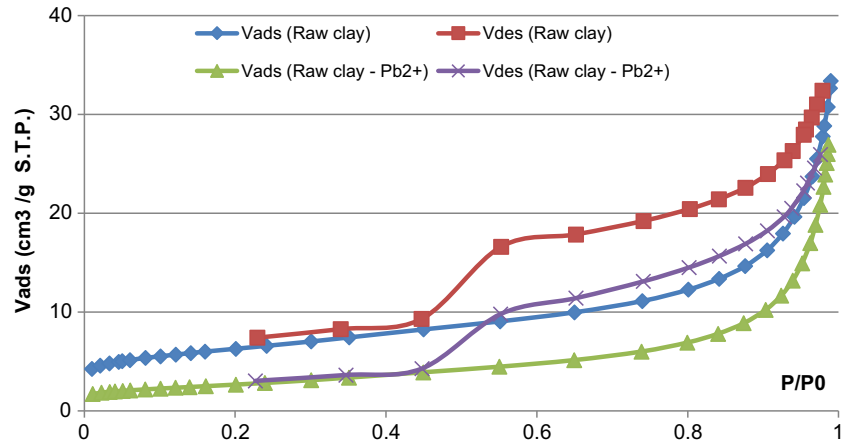


Table 3 Texture properties of both of raw clay and raw Pb²⁺

Parameter	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{més} (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)
Raw clay	0.051677	0.00215	0.04953	21.22	16.32	4.90
Raw Pb ²⁺	0.04168	0.00061	0.04107	9.78	9.13	0.65

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms, at 77 K, for raw and raw Pb²⁺ clays



The presence of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions, beyond permissible limits, in receiving medium because of their toxic nature has been of great concern. Thus, the following Pb²⁺ and Zn²⁺ ions need to be removed before land filled. To our knowledge, no attempt has been made to treat the liquid waste discharged from battery manufacturing located in the Oued Semmar (O.S.) area, Alger.

In this regard, the focus of this study was the use of raw clays as adsorbents for the treatment of liquid wastes with high content of Pb²⁺ ions from effluent discharged from production process of batteries in O.S., Alger and the removal of Zn²⁺ ions present in liquid wastes generated by the Laboratoire Régional Centre de l’Observatoire National de l’Environnement et du Développement Durable, Ben Aknoun (LRC-ONEDD), Alger. Various sorption parameters such as the contact time and the mass of clay material were examined. The equilibrium sorption

capacity and the rate constant are calculated from the experimental data. The obtained results present a good contribution for wastewater treatment.

Materials and experimental methods

Chemical products

All chemicals used in this work were of analytical reagent grade and used as delivered. The standard solutions were prepared with distilled water. The chemicals are Pb (NO₃)₂ (Panreac, M = 331.2 g/mol, 99%); ZnSO₄ H₂O (Panreac, M = 179.38 g/mol, 99%); NaOH (Carlo Erba, M = 40 g/mol, 98%); HCl (Analar Norma pur, M = 36.5 g/mol, d = 1.176, 37%); and HNO₃ (Analar Norma pur, M = 63 g/mol, d = 1.409, 69%).

Stations and sites of the studies

The real samples of liquid wastes were collected from two (2) important stations, chosen on the basis of their specific activities. The first site, an industrial area in O.S. in Algiers, produces liquid wastes with high content of Pb²⁺

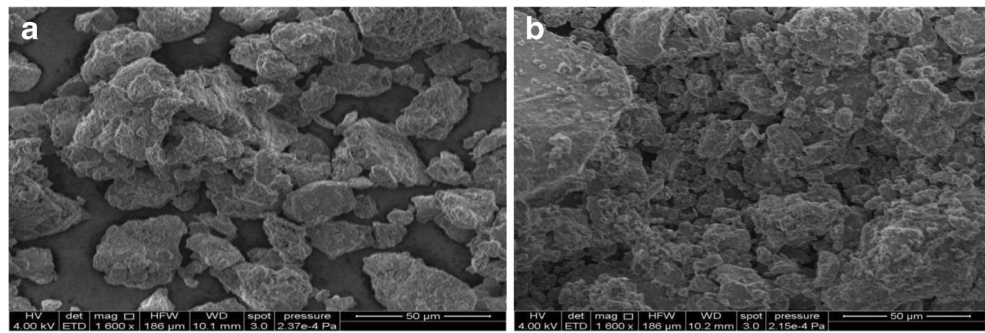
Table 4 The chemical composition of the RCM and CTC (wt%)

Oxide composition	RCM (pH ≈ 10)	CTC (pH ≈ 4.3)
SiO ₂	63.9	58.1
Al ₂ O ₃	16.9	18
K ₂ O	2.3	2.6
Na ₂ O	3.6	0.8
MgO	3.3	4.3
CaO	0.55	0.8
Fe ₂ O ₃	2.3	4.6
TiO ₂	0.19	0.33
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.78	3.23

Table 5 The chemical composition of the RCM and CTC (wt%)

Elements	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	C
RCM	29.6	8.6	0.8	1.1	1.8	3.4	3.6	4.1
CTC	27.9	10.2	0.7	–	1.1	10.4	–	3.3

Fig. 4 SEM micrograph of RCM (a) and CTC (b)



from effluent discharged from production process of batteries. The second site was chosen on the basis of high concentration of heavy metal ions present in liquid wastes generated by the LRC-ONEDD in Ben Aknoun Algiers. In the case of the first site, the samples of wastewater were collected during working days for three different periods, March 2015, May 2015, and December 2015. The samples were collected in instantaneous method at the collection stage before they are rejected and land filled. The samples were collected at two very important stages of the unit of production's lifecycle. The first stage, which represents the end of the cycle, took place during the month of March 2015 whereas the second stage, which consists of cleaning the factory's units, occurred in May 2015. The samples were collected and stored in polyethylene bottles until analyzed. These bottles were cleaned according to standard procedures (Rodier et al. 2009). For the first site, the main physicochemical parameters such as temperature and pH of the wastewater were determined on site and other parameters such as conductivity and turbidity were conducted less than 5 h after they have been collected. However, the samples of the second site were obtained from the LRC-ONEDD. It should be noted that the

mineralization of the liquid wastes was carried out according to standard procedures (Rodier et al. 2009).

Preparation and chemical treatment of clay materials

The raw clays used in this work, a bentonite type from Maghnia (N.W. Algeria), were kindly supplied by ENOF (a Ltd Algerian bentonite company). The chemical treatment of the clay materials was carried out with HCl according to the procedure adapted from previous studies (Boufatit et al. 2007; Dib and Boufatit 2009; Assameur and Boufatit 2012). In an Erlenmeyer flask (1000 mL), 5 g of the material clay is added to 500 mL of hydrochloric acid solution (0.5 M). After stirring, the clay suspension was centrifuged. The recovered acidified clays are immediately washed with distilled water, dried in the open air, finely ground, and stored for further studies.

Adsorption procedures

The industrial liquid wastes contaminated with Pb^{2+} and Zn^{2+} were mixed with both natural clay (RCM (raw clay material)) and chemically treated clay (CTC). Adsorption

Fig. 5 Infrared spectra of material clay (RCM raw clay material; CTC chemically treated clay; Raw- Pb^{2+} raw clay impregnated with Pb^{2+} ions solution)

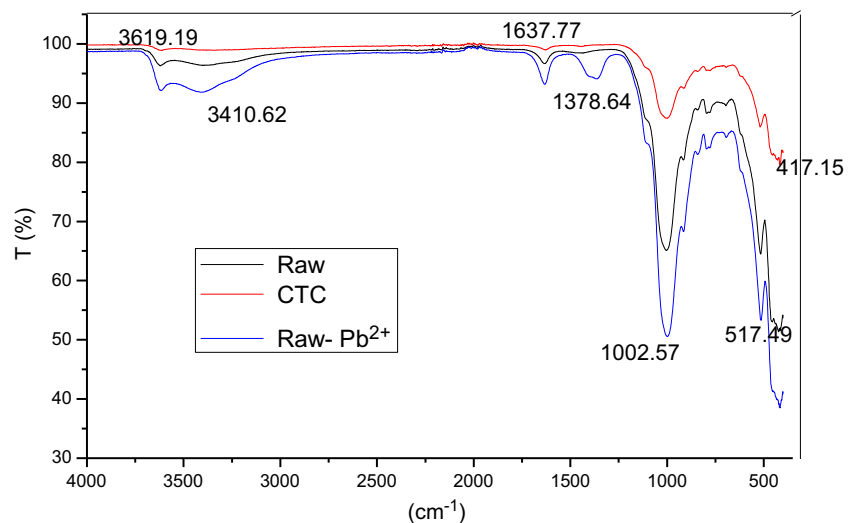
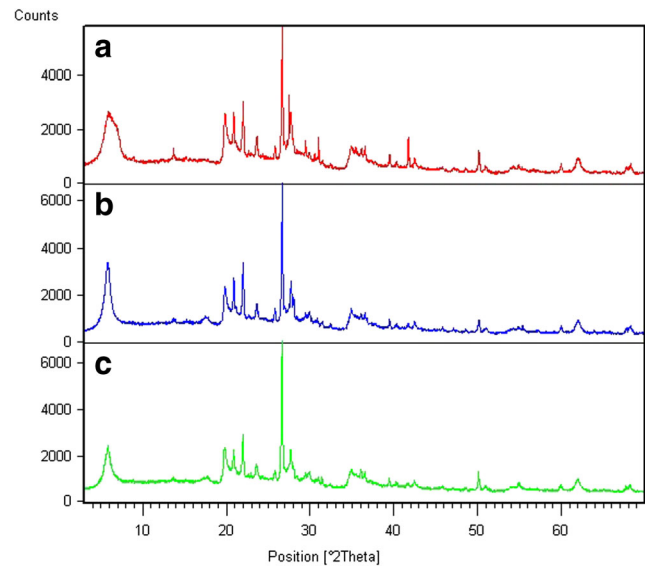


Fig. 6 (a) XRD pattern for sample raw clay. (b) XRD pattern for sample raw Pb²⁺. (c) XRD pattern for sample raw Zn²⁺



tests were made by batch experiment. In each experiment, 100 mL of Pb²⁺ or Zn²⁺ solution of known initial concentration (10, 39.76, and 404 mg/L) was treated with specific known amount of clay (1, 6, and 12 g/L). The pH level was kept constant, pH=5 and 6 for Pb²⁺ and Zn²⁺, respectively. Based on kinetic experiment results, the clay suspension was stirred for 1 h. In order to observe the effect of temperature, the experiments were carried out at five different temperatures (20, 25, 30, 35, and 40 °C). After the equilibrium was reached, the concentrations of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions, for both liquid wastes of O.S. and LRC-ONEDD, were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). For desorption experiments, the suspensions of clays were stirred and centrifuged under the same conditions as in the adsorption experiments. The removal (%) and the amount adsorbed

at equilibrium Q_{ad} (mg g⁻¹) of metal ions were calculated according to Eqs. (1) and (2), respectively:

$$\text{Removal\%} = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \tag{1}$$

where C_i (mg/L) and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium metal ion concentrations, respectively.

$$Q_{ad} = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \tag{2}$$

where C_i (mg/L) and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium metal ion concentrations, V (L) is the volume of the solution, and m (g) is the mass of the adsorbent.

Fig. 7 Effect of mass of the RCM on the removal of Pb²⁺ ions. AS: [Pb²⁺]_i = 10 mg L⁻¹; LW1: [Pb²⁺]_i = 8.95 mg L⁻¹; pH 5; contact time 1 h; T 25 °C

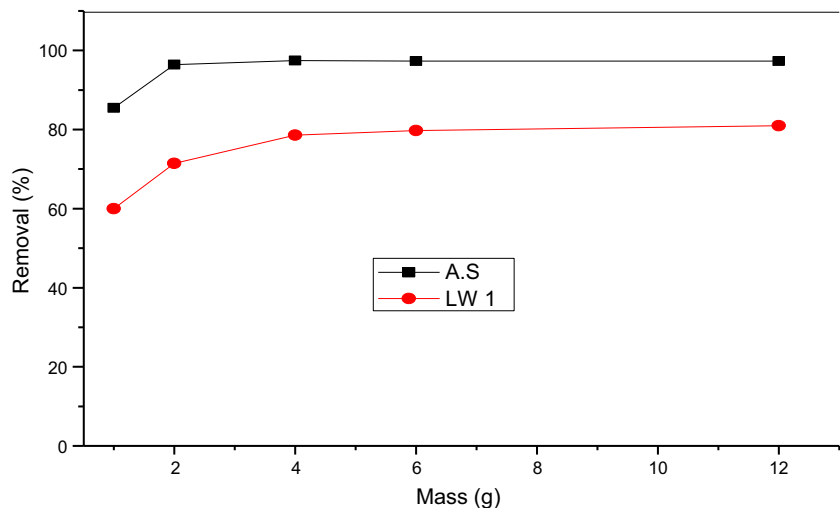
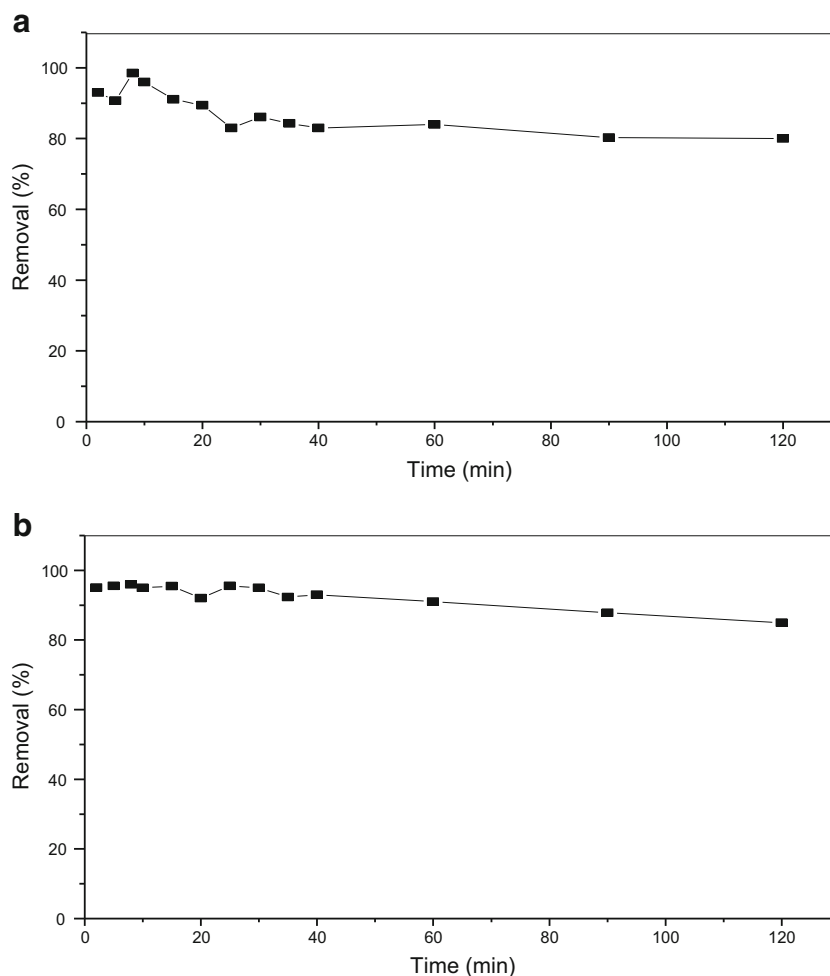


Fig. 8 Effect of contact time on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions by adsorption onto 1 g of the RCM [Pb^{2+}]_i= [Zn^{2+}]_f= 10 mg/L; contact time 1 h; T 25 °C; Pb^{2+} (pH 5) (a); Zn^{2+} (pH 6) (b)



The procedure of kinetic experiments was identical with the equilibrium test, and the amount adsorbed at time t (min) Q_t (mg g^{-1}) of metal ions was calculated by the following equation:

$$Q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \times V \quad (3a)$$

where C_t (mg/L) is the metal ion concentration at any time t .

Analytical methods

The surface properties of clay materials were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy with an infrared spectrophotometer type—a Perkin-Elmer spectrum one—X-ray diffraction (XRD) (Philips PW 1730 diffractometer equipped with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation 40 kV, 30 mA), X-ray fluorescence (XRF) (Horiba, model XGT

5000, USA), and scanning electron microscopy (SEM) (DCOL JSM 6830, Japan).

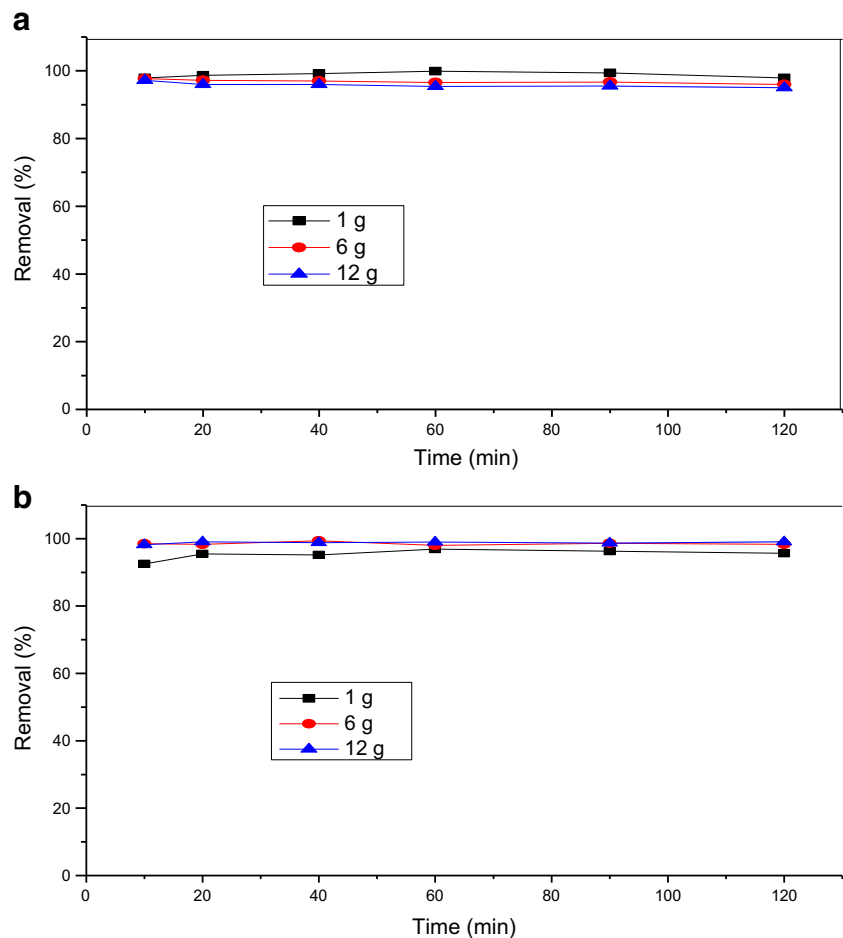
The concentration of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions was analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) (Germany) at a wavelength of 283.3 and 213.9 nm, respectively. All the experimental data were the average of triplicate experiments.

Results and discussion

Chemical and physical characteristics of different LWs before treatment

The characteristics of different LWs before treatment (on site) are gathered in Table 1. Some parameters such as temperature (T °C), pH, conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$), and turbidity (NTU) were obtained in situ, on the site, for all liquid wastes (LW1: March 2015; LW2: May 2015; LW3: Dec 2015; LW4: Feb 2016; and LW5: May 2016). The pH = 6.9 is considered

Fig. 9 Effect of contact time on the removal of Pb^{2+} ions by adsorption onto 1, 6, and 12 g of the RCM AS: $[Pb^{2+}]_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (a); LW2: $[Pb^{2+}]_i = 404.16 \text{ mg L}^{-1}$ (b); pH 5; $T 25 \text{ }^\circ\text{C}$



as standard value (JO, RADP, Décret exécutif no. 06-141 2006). The values of electrical conductivity recorded in both effluents vary between 45 and 1912 $\mu\text{S cm}^{-1}$; values less than 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ are considered as a direct discharge limit value in the receiving environment (JO, RADP, Décret exécutif no. 06-141 2006). However, for both inorganic effluents LW3 and LW4, the value of electric conductivity is higher than the Algerian standard (JO, RADP, Décret exécutif no. 06-141 2006).

The quantitative analysis of the wet salt of LW5 from O.S., Table 2, has shown the presence of CaO, MgO, Na_2O , SO_3 , and SiO_2 with an important loss of ignition.

Characterization of clay

Physicochemical properties

In Fig. 1, the plot of pH_f versus pH_i is shown. The pH_{PZC} value of the raw clays (Maghnia, Algeria) was found to be 6.3. Figure 2 presents the distribution curve for the raw clay and the raw clay Pb^{2+} according to the Barrett-Joyner-Halenda

(BJH) method (Barrett et al. 1951). The pore size distribution curve is centered at 1.88 nm.

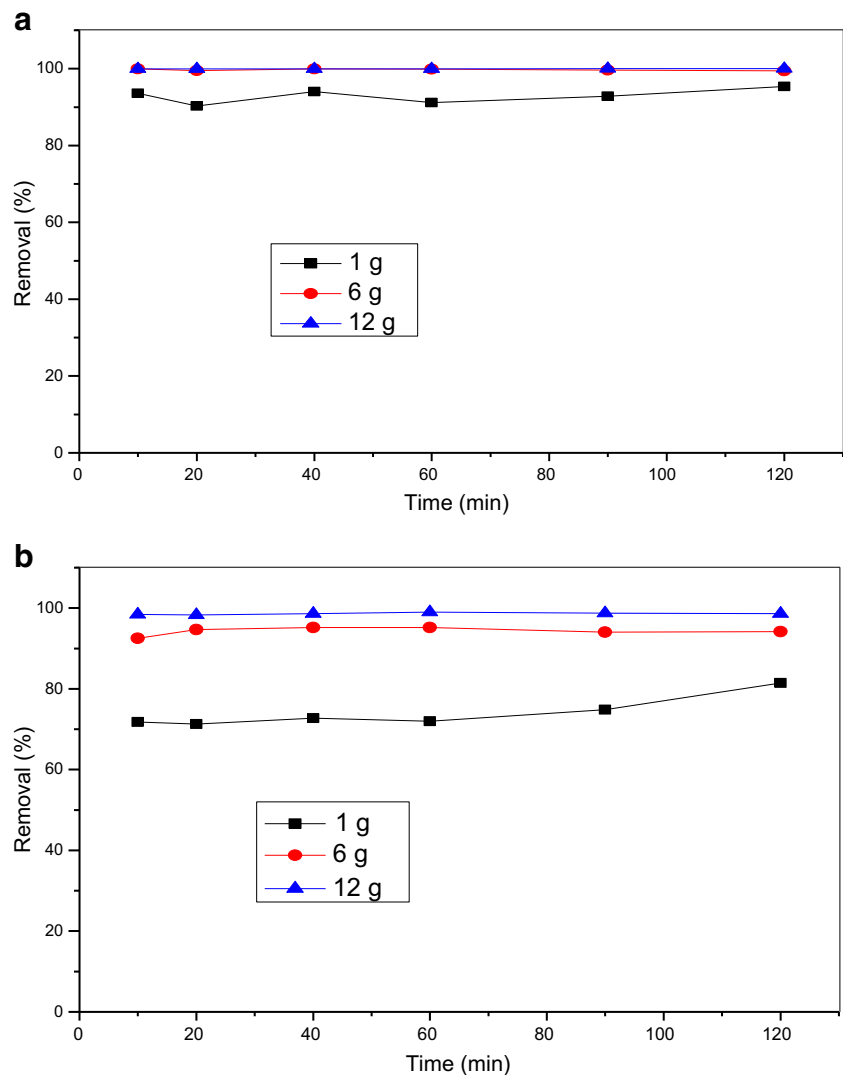
Determination of specific surface area using the BET method

The Brunauer-Emmet-Teller (BET) gas is the basis for the measurement of the surface area. Typical results of N_2 adsorption-desorption isotherms, of types II–IV according to Giles (Giles et al. 1960), for the raw and raw Pb^{2+} clays, are indicated in Table 3 and Fig. 3. It was found that S_{BET} for raw and raw Pb^{2+} clays was 21.22 and 9.78 m^2/g , Table 3. The decrease in volume and mesoporous diameter may be attributed to the raw clay impregnated with Pb^{2+} ion solution process leading to the small volume.

Chemical composition

The chemical composition of the raw clays (RCM) and chemical-treated clays (CTC), used in this study, was determined by FXR (Table 4). The results from data analysis

Fig. 10 Effect of contact time on the removal of Zn^{2+} ions by adsorption onto 1, 6, and 12 g of the RCM AS: $[Zn^{2+}]_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (a); LW6: $[Zn^{2+}]_i = 39.76 \text{ mg L}^{-1}$ (b); pH 6; $T 25^\circ \text{C}$



show that clay mineral indicated the presence of important quantity of silica (SiO_2 63.92–58.1%) followed by alumina (Al_2O_3 16.9–18%) with traces of Ca and K oxides (CaO , K_2O , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , TiO_2) as impurities. These results are in good agreement with previous studies (Boufatit et al. 2007; Mohammed-Azizi et al. 2013). The samples are sodium aluminosilicate and contain cations, such as Mg^{2+} , considered as substituent in the crystal lattice clays.

Scanning electron microscopy

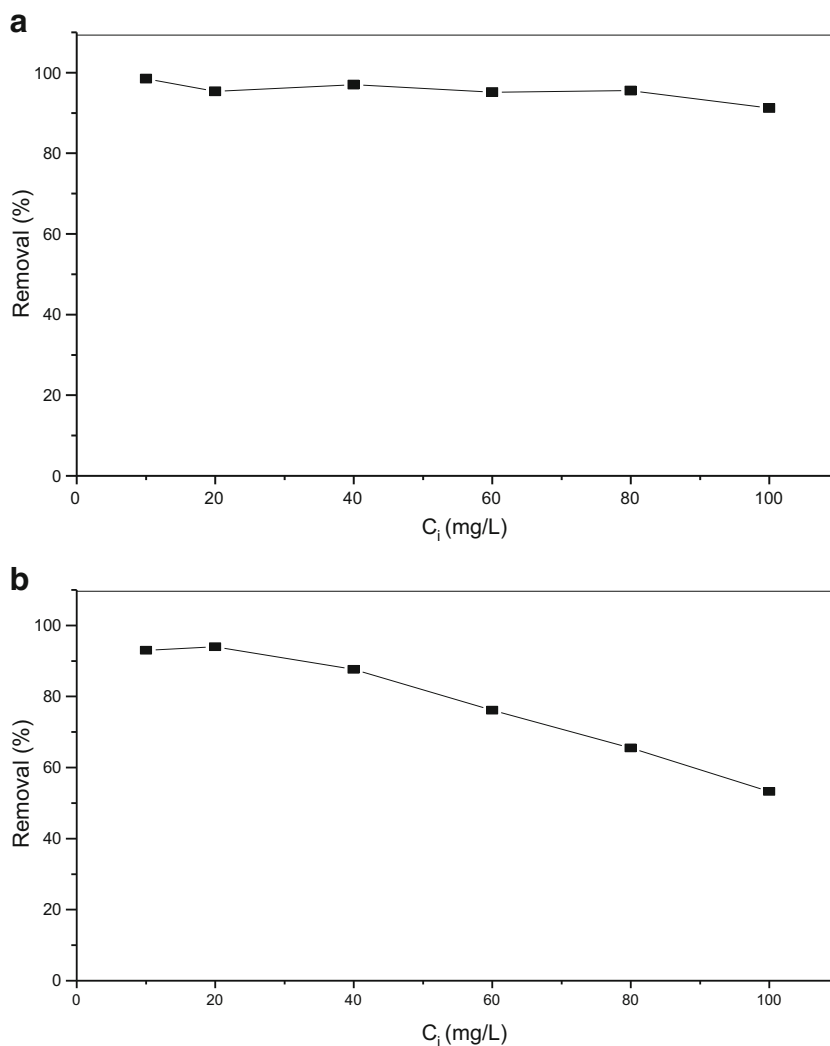
Scanning electron microscopy micrographs for the RCM and CTC are shown in Fig. 4a, b. The morphological analysis of the structure shows that the clay materials had an irregular and rough surface texture with spherical form aggregates of various dimensions that ranged from 10 to 90 μm . The results from data analysis, Table 5, show that clay mineral indicates the presence of important quantities

of silica (Si) followed by alumina (Al) with traces of Na, K, Mg, Ca, and Fe.

Infrared spectroscopy study

The FT-IR spectra of raw clay materials, treated clays with HCl and then impregnated with different solutions containing Pb^{2+} ions were obtained in the region of 4000–500 cm^{-1} (Fig. 5). The characteristic peaks of the RCM and the detailed vibration frequencies with possible assignments being given were obtained from previous studies (Boufatit et al. 2007; Dib and Boufatit 2009; Assameur and Boufatit 2012; Ait Sidhoum et al. 2013; Mohammed-Azizi et al. 2013). The peaks at 3619.19–3410.62 cm^{-1} indicate the presence of the hydration-OH stretching vibration. The absorption peaks observed at 1637.77 cm^{-1} confirm the stretching of OH and vibration δ (H_2O) deformation. The rest of the bands between 1002.57 and 517.49 cm^{-1} in all samples are due to the stretching vibrations of Si–O–Si bonds and OH attached to

Fig. 11 Effect of initial concentration of metal ions on the adsorption (mass of clay 1 g; contact time 1 h; T 25 °C); Pb^{2+} (pH 5) (a); Zn^{2+} (pH 6) (b)



Al^{3+} , Fe^{3+} , and Mg^{2+} groups and the quartz impurities, respectively. The main change of spectra found after the HCl treatment is the disappearance of the absorption bands centered at 1637.77 and 1378.64 cm^{-1} in the CTC and raw Pb^{2+} samples.

X-ray diffraction study

X-ray diffraction patterns of the sample clays (raw, raw Pb^{2+} , and raw Zn^{2+}) in the purified fraction are shown in Fig. 6. The analysis showed there was no obvious difference in the structure of the raw, raw Pb^{2+} , and raw Zn^{2+} clays used in the experiments. The reflections of the three samples were exactly the same (peaks, at $2\theta = 6^\circ$, 19.9° , 26.8° , 29° , 36° , 49° , 55° , and 62°). The peaks, at $2\theta = 21^\circ$, 26.8° , and 50° , settle the presence of quartz regarded as major crystalline impurities. The calcite, considered as impurities in the raw material clay, at $2\theta = 29^\circ$, 36° , and 49° , disappears in the case of the samples of clay impregnated with Zn^{2+} ions solutions (Fig. 6). The intensification

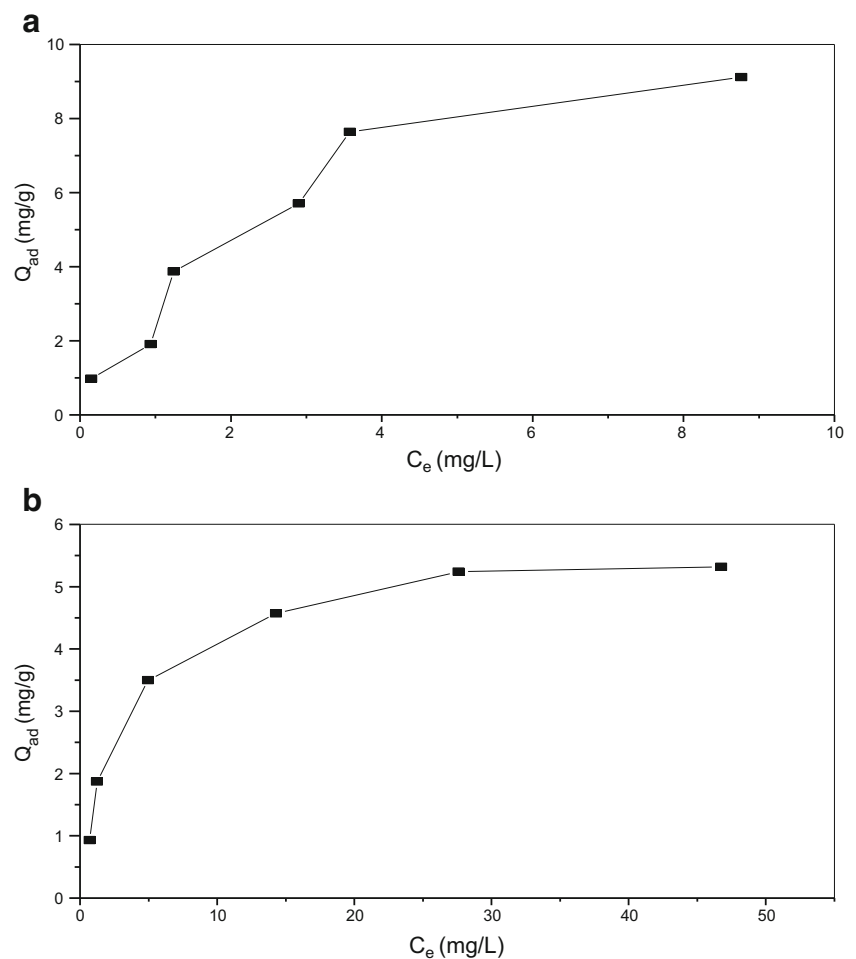
of the peak at $2\theta = 6^\circ$, in the case of the raw clay impregnated with Pb^{2+} and Zn^{2+} ions solutions (raw Pb^{2+} and raw Zn^{2+}), may be explained by the important quantity of the montmorillonite. However, there is no modification of X-ray diffraction patterns in these cases (Fig. 6), except the presence of peak at $2\theta = 17.8^\circ$, 35° , and 36.5° , probably associated to an ionic exchange process between clay and solution.

Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions

Effect of mass of clay on the removal of Pb^{2+} ions from both AS and LW1

The effect of mass of RCM and CTC was examined for the removal of Pb^{2+} ions from the aqueous solution (AS) and the liquid waste (LW1) (Fig. 7). The removal of Pb^{2+} ions from the waste became constant beyond a mass greater than 6 g for both RCM and CTC, and the

Fig. 12 Isotherms of metal ions onto 1 g RCM (contact time 1 h; T 25 °C) of Pb^{2+} (pH 5) (a) and Zn^{2+} (pH 6) (b)



optimized removal was 97 and 70% for the removal of Pb^{2+} ions from AS and LW1, respectively. These results allow us to consider the RCM for further studies.

Effect of contact time on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from both AS and LW

Figure 8a, b shows the effect of contact time on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions, respectively, from both aqueous solution (AS) onto 1 g of raw clay materials. The removal percentages could be considered as constants after 40 min. However, the study was carried out for the removal of both Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution (AS) and liquid wastes (LW2 and

LW6) onto raw clay materials (1, 6, and 12 g) (Fig. 9a, b and Fig. 10a, b). It may be observed from the figures that the removal percentages, in the solid phase, were 70, 95 and 98% for 1, 6, and 12 g of the raw clay materials, respectively, and are in good agreement with previous result values (Dib and Boufatit 2009; Mohammed-Azizi et al. 2013). Therefore, 1 and 6 g were selected for comparison purposes and further studies.

Effect of initial concentration of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions

Figure 11a, b shows the effect of initial concentration of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions on their removal from AS. The removal

Table 6 Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms constants for adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+}

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_T (L/g)	b_T (kJ/mol)	R^2
Pb^{2+}	12.4	0.33	0.84	2.91	0.59	0.93	6.24	1.16	0.84
Zn^{2+}	5.7	0.32	0.999	1.46	0.39	0.87	4.35	2.32	0.98

Table 7 Comparison of the maximum monolayer adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto various clays as adsorbents

Adsorbent	Q _m (mg/g)		Reference
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	
Natural Jordanian clay	66.2	187.0	Al-Degs et al. 2006
Turkish clay (Celtek)	18.08	–	Sari et al. 2007
Natural clay (Tunisia): RS	131.519	22.122	Sdiri et al. 2011
: RY	51.282	15.601	
Aluminum-pillared smectite (Tunisia)	75.35	–	Eloussaief et al. 2013
Na- Montmorillonite (Algeria)	10.77	–	Mimanne et al. 2014
Calcic bentonite (Algeria)	–	10.75	Larakeb et al. 2017
Natural Algerian clay (RCM)	12.4	5.7	Present study

percentages are very important for the initial concentration under 100 mg L⁻¹. It can be noted that:

- (i) - in the case of Pb²⁺ ions, the removal percentage is constant (97%);
- (ii) - however, in the case of Zn²⁺ ions, the removal percentage decreases to reach 50% with increasing of initial concentration. The results are in good agreement with a previous study (Mohammed-Azizi et al. 2013)

Isotherm fitting

Figure 12a, b shows the isotherm plots of the equilibrium concentrations of the metal ions in the solid and the liquid phases (Q_{ad} versus C_e). The increase in quantity adsorbed shows isotherms of « H » type according the classification of Gilles (Giles et al., 1974a, b). It is known that H isotherms are observed when the adsorbent surface possesses a high affinity for the adsorbed solute (Calvet 1989).

Application: Langmuir, Freundlich, and Temkin models

The sorption data of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto raw clay have been correlated with Langmuir, Freundlich, and Temkin models.

Table 8 Pseudo-second-order sorption kinetic parameters of Pb²⁺ and Zn²⁺ onto clay at different three doses from AS (q_{cal} calculated value; q_{exp} experimental value)

Mass clay (g)	q _{cal} (mg g ⁻¹)		q _{exp} (mg g ⁻¹)		K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)		R ²	
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
1	0.98	0.95	0.99	0.94	-3.71	1.05	0.999	0.999
6	0.16	0.17	0.16	0.16	-43.5	-38.03	0.998	0.999
12	0.08	0.08	0.08	0.08	-38.11	112.80	0.999	1

– For the Langmuir equation which used for adsorption:

$$C_e/Q_{ad} = \left(\frac{1}{b} \cdot Q_{ad}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \tag{3b}$$

- Q_{ad} (mg/g) is the amount of M²⁺ ions adsorbed on RCM
- Q_m(mg/g) is the maximum amount of M²⁺ ions adsorbed per unit weight of RCM to form a complete monolayer coverage on the surface
- C_e (mg/L) Equilibrium concentration of the solute
- b Langmuir constant (L/g)

– For the Freundlich equation:

$$\ln Q_{ad} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \tag{4a}$$

- Q_{ad} quantity of the solute adsorbed (mg/g);
- C_e equilibrium concentration of the solute (mg/L);
- K_F is the Freundlich constant related to adsorption capacity; and

Table 9 Pseudo-second-order sorption kinetic parameters of Pb²⁺ and Zn²⁺ onto clay at different three doses from LW2 and LW6, respectively (q_{cal} calculated value; q_{exp} experimental value)

Mass clay (g)	q _{cal} (mg g ⁻¹)		q _{exp} (mg g ⁻¹)		K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)		R ²	
	LW2	LW6	LW2	LW6	LW2	LW6	LW2	LW6
1	39.10	3.22	38.9	2.89	0.134	0.08	0.997	0.992
6	6.63	0.62	6.62	0.63	-2.47	-2.47	0.999	0.999
12	3.33	0.33	3.31	0.33	9.58	180.42	0.998	1

Fig. 13 Intra-particle diffusion for Pb^{2+} and Zn^{2+} ions adsorption onto RCM

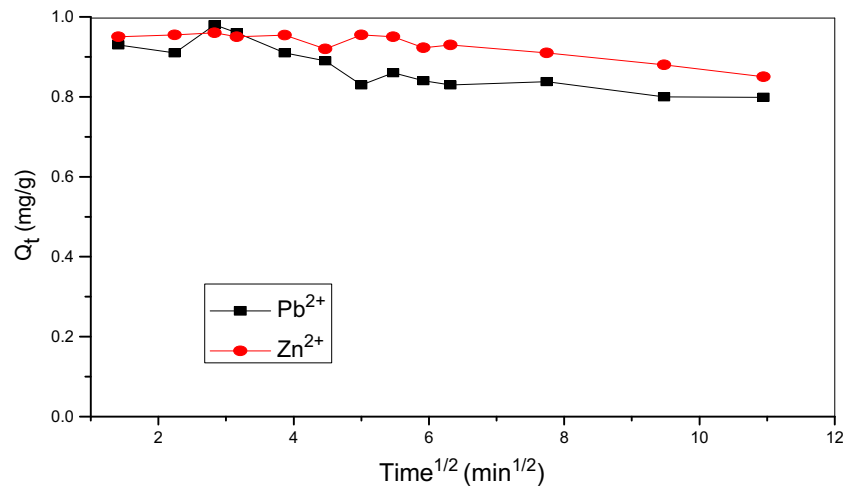


Fig. 14 Adsorption-desorption study of the Pb^{2+} (a) and Zn^{2+} (b) ions onto 1 g of RCM ($[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i$ 10 mg/L; contact time 1 h; T 25 °C)

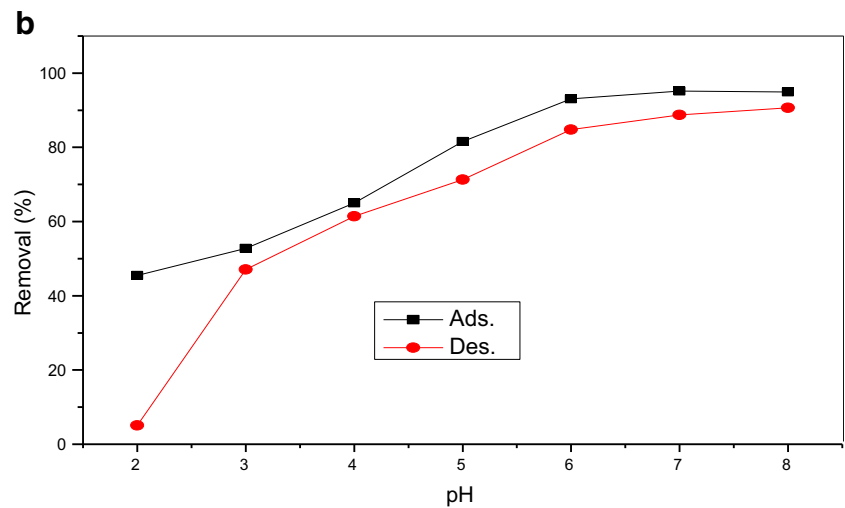
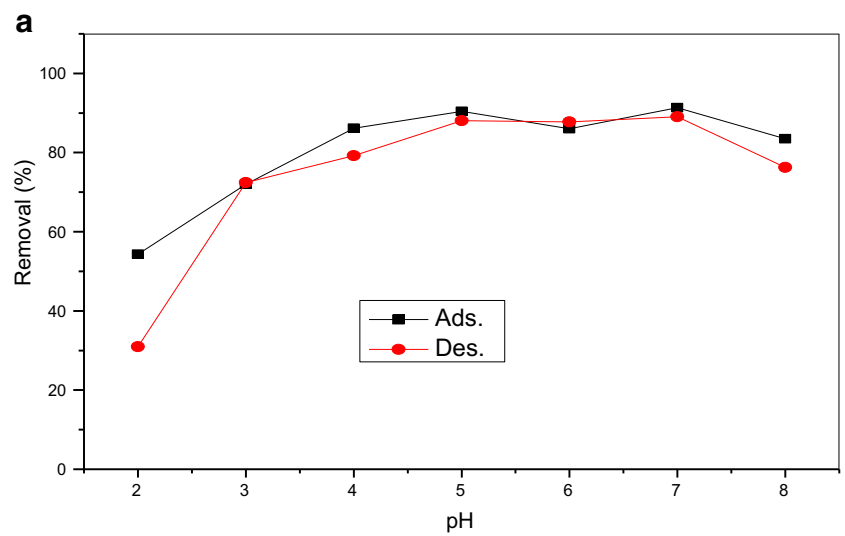
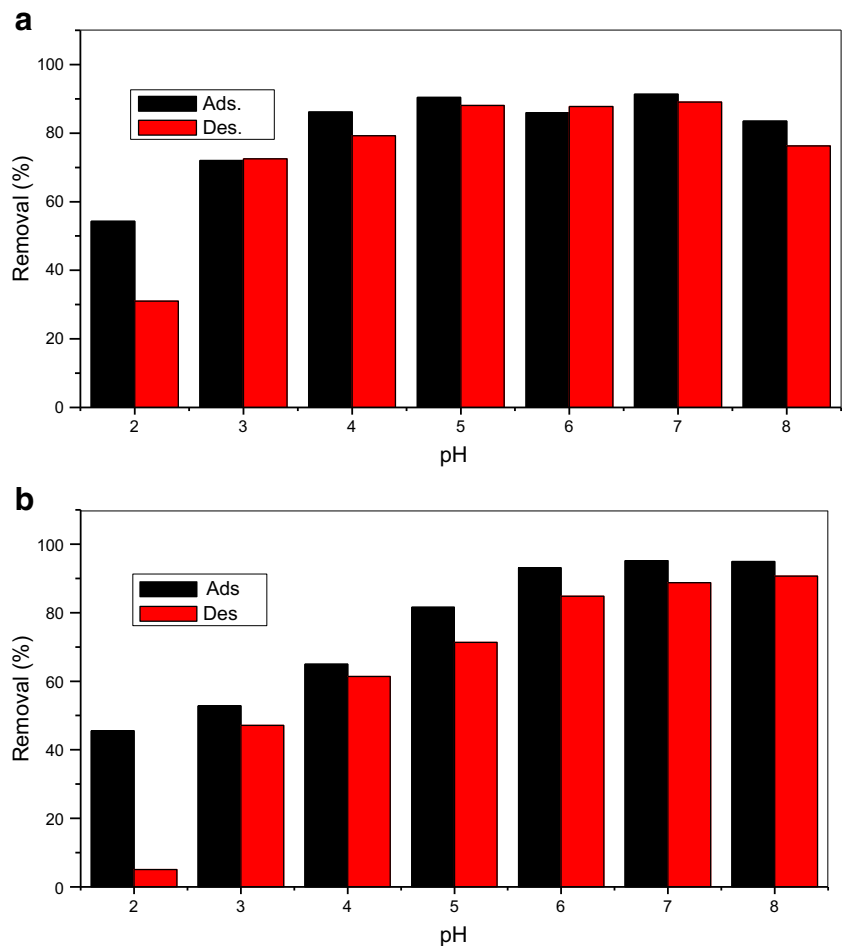


Fig. 15 Adsorption-desorption study of the Pb^{2+} (a) and Zn^{2+} (b) ions onto 1 g of RCM ($[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i$ 10 mg/L; contact time 1 h; T 25 °C)



n is the heterogeneity factor.
 K_F and n indicate whether the nature of adsorption is either favorable or unfavorable

– For the Temkin equation:

$$Q_{ad} = K_T + b_T \ln C_e \tag{5a}$$

Q_{ad} (mg/g) quantity of the solute adsorbed (mg/g);
 C_e equilibrium concentration of the solute (mg/L);
 a and b are Temkin constants

The estimated model parameters with correlation coefficient (R^2) for the different models are given in Table 6. The applicability of the three isotherm models for the present data approximately follows the order: Freundlich > Langmuir = Temkin for Pb^{2+} and Langmuir > Temkin > Freundlich for Zn^{2+} . Table 7 shows the adsorption capacities of different types of clays as adsorbents previously used for the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions. The data suggests that the raw clay (the natural Algerian clay (RCM) with) as adsorbent was suitable for the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution.

Adsorption kinetic study

To evaluate the adsorption mechanism of Pb^{2+} and Zn^{2+} onto RCM, two kinds of kinetic models were used to test the experimental data: the pseudo-second-order model and intraparticle diffusion model.

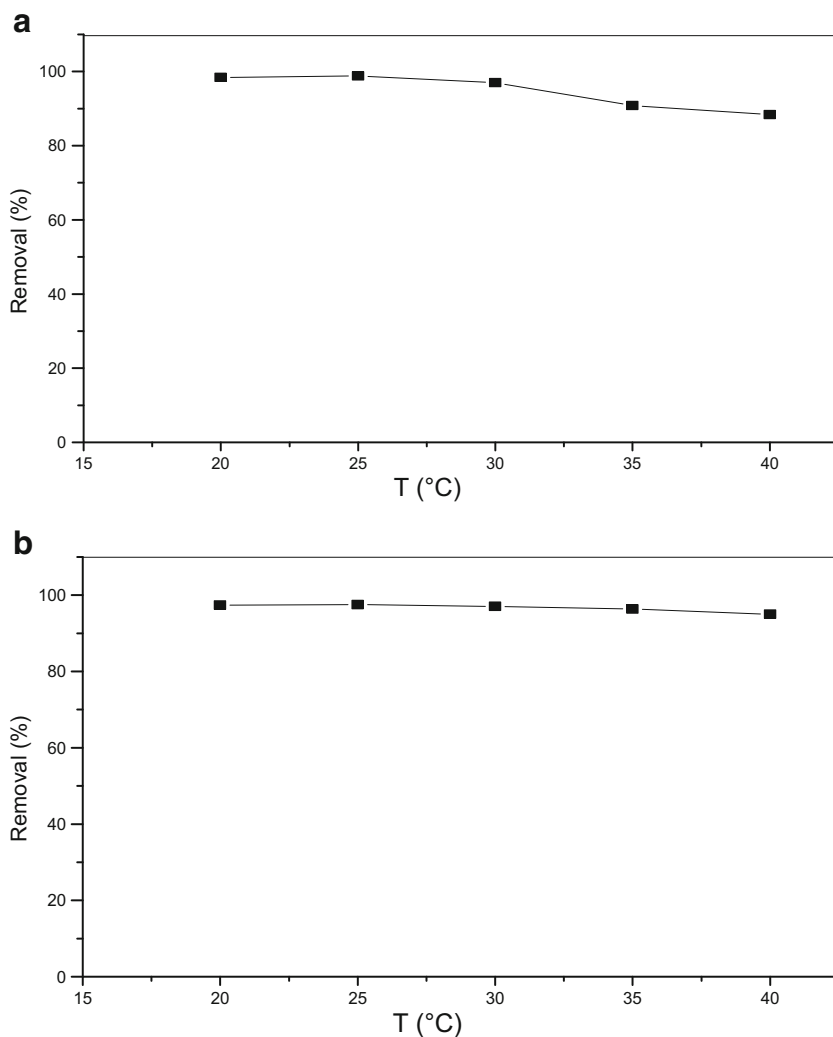
Pseudo-second-order model

In this study, the pseudo-second-order kinetic model was used to explain the adsorption behavior of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions onto RCM and to determine the characteristic constants of sorption. The linear form of the pseudo-second-order equation is:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4b}$$

K_2 is the pseudo-second-order rate constant (g/mg min);
 q_e is the adsorbed quantity at equilibrium (mg/g);
 q_t is the adsorbed quantity at time t (g/mg min);
 t contact time (min)

Fig. 16 Effect of temperature on the removal of Pb²⁺ (pH 5) (a) and Zn²⁺ (pH 6) (b); [Pb²⁺]_i = [Zn²⁺]_i = 10 mg/L; mass of raw clay 1 g; contact time 1 h



The kinetic parameters, obtained from the slopes and intercepts of linear plots $t/q_t = f(t)$, are reported in Table 8 and Table 9, respectively.

The validity of the kinetic model is supported by the use of two parameters:

- the correlation coefficients values;
- and, the good agreement between experimental data (q_{exp}) and model-predicted values of the amounts of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions adsorbed (q_{cal}).

The experimental results showed a good fit with pseudo-second-order model. The correlation coefficients are higher

Table 10 Distribution coefficient (K_d) values for the adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto RCM at different temperatures

T (K)	293	298	303	308	313
Pb ²⁺	6.41	8.4	3.16	0.98	0.76
Zn ²⁺	3.7	3.9	3.3	2.63	1.83

than 0.99 for all systems in this study. This suggests that the sorption system may be chemical sorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate provides the best correlation of the data (Ho and MacKay 1999).

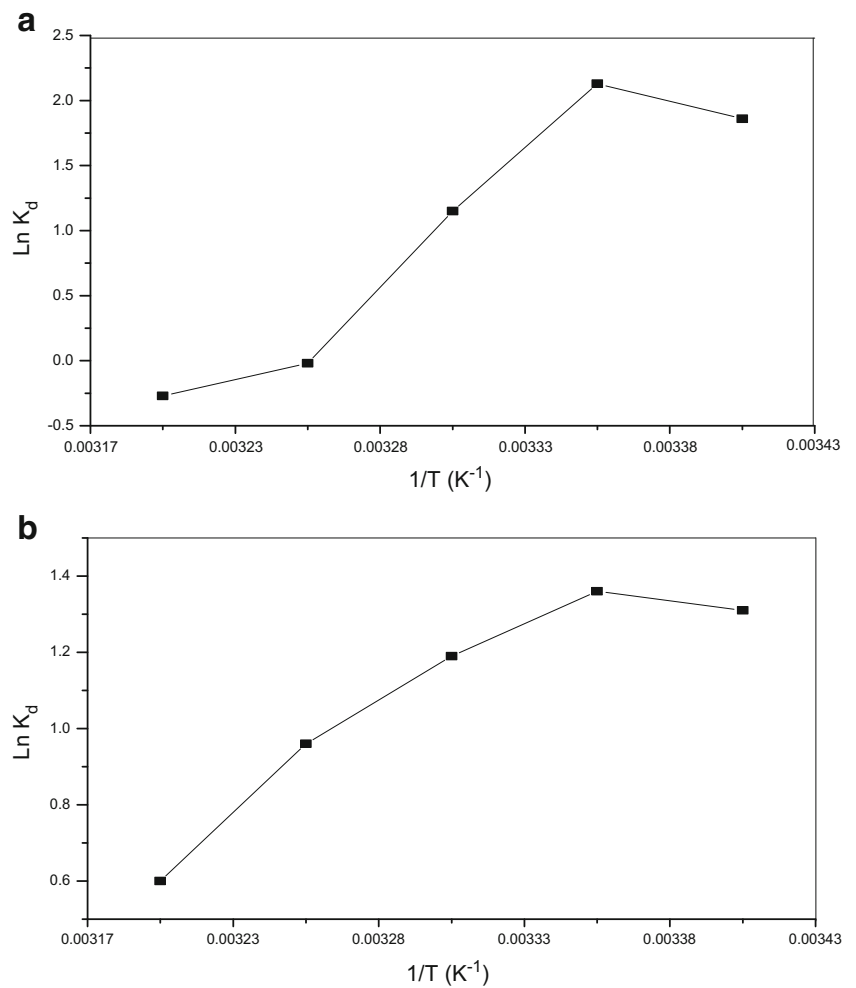
The intra-particle diffusion model

The kinetic data were also analyzed by applying the intra-particle diffusion model (known as Weber-Morris model) equation:

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C \tag{5b}$$

- q_t (mg/g) is the adsorbed amount at time t (min)
- K_{id} (mg/g min^{1/2}) is the intra-particle diffusion rate constant; and
- C is the intercept which is a constant related to the thickness of the boundary layer

Fig. 17 a, b Estimation of thermodynamic parameters ΔH° and ΔS°



According to the Weber and Morris model, if the regression of q_t versus $t^{0.5}$ is linear and passes through the origin, then intra-particle diffusion is the sole rate-limiting step.

In this study, as can be seen from Fig. 13, the plot of q_t versus $t^{0.5}$ reveals linear characteristics but did not pass through the origin. It can be concluded that intra-particle diffusion is not the only rate-controlling step.

The difference between final mass transfer rate and initial mass transfer rate may cause the deviations of the straight lines. Also, this deviation can show that the pore diffusion is not a rate-controlling step.

Desorption study

In order to evaluate the regeneration of the RCM, adsorbent-desorption experiments have been performed under the same experimental conditions. The adsorption isotherms and desorption isotherms, Fig. 14a, b, were not significantly different under our experimental conditions, indicating reversible adsorption process. These experimental results obtained show that adsorbed Pb²⁺ and Zn²⁺ ions are desorbed easily and thus the pollutant could be transferred to the desire medium and the RCM can be

Table 11 Thermodynamic parameters of adsorption of Pb²⁺ et Zn²⁺ ions onto RCM in the range of temperature studied

T (K)	Pb ²⁺			Zn ²⁺		
	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)
293			-6.98			-3.63
298	-106.6	-0.34	-5.28	-30.26	-0.091	-3.14
303			-3.6			-2.68
308			-1.88			-2.23
313			-0.18			-1.77

Table 12 Removal of Pb²⁺ ions from different LWs for the period 2013–2016; (a): 1 g; (b): 6 g; pH 5; T 25 °C

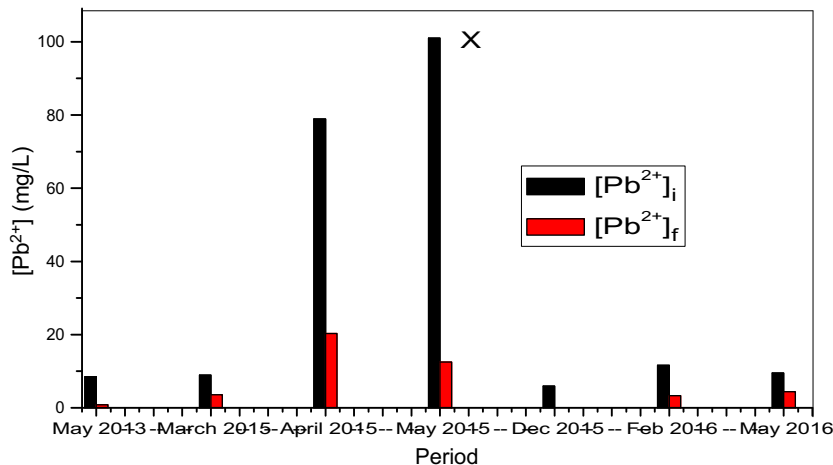
Date	[Pb ²⁺] _i (mg/L)		[Pb ²⁺] _f (mg/L)		Removal (%)	
			(a)	(b)	(a)	(b)
LW ₀ (March 2013)	8.4	RCM	0.8	–	90.58	–
LW1 (March 2015)	8.95	RCM	4.68	1.97	47.72	78
		CTC	3.58	1.81	60	80
LW2 (May 2015)	404.16	RCM	12.47	8.27	97	98
LW3 (Dec 2015)	5.91	RCM	0.00	–	100	–
LW4 (Feb 2016)	11.64	RCM	4.63	3.14	60	73
		CTC	3.91	2.88	65	76
LW5 (May 2016)	7.37	RCM	4.44	0.24	40	97
		CTC	3.84	0.96	48	85.84

potentially considered as a reusable adsorbent for the removal of heavy metal ions such as Pb²⁺ and Zn²⁺ ions from AS. Figure 15a, b shows that the different percentages of desorption were varying between 95 and 99%.

Thermodynamic study

The experimental results obtained for each metal ion at five different temperatures (20, 25, 30, 35, and 40 °C) are shown in Fig. 16a, b. Pb²⁺ ion removal decreased from 99 to 88% with the increase in temperature from 20 to 40 °C. However, Zn²⁺ ion removal was varying between 97 and 95% and between 20 and 40 °C, and thus this percentage could be considered as constant for the five different temperatures. The thermodynamic behavior of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto RCM was described by using the standard Gibbs free energy equation: $\Delta G^\circ_{\text{R}}(T) = -RT \ln K_d$, where R (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹) is the universal constant; T (K) is the temperature in Kelvin; and K_d (L g⁻¹) is the equilibrium constant calculated as the surface and solution metal distribution ratio (Table 10).

Fig. 18 Pb²⁺ ion concentration from different LWs before and after adsorption onto RCM for the period 2013–2016; {x indicates the the [Pb²⁺]_i was diluted 4 times}



The thermodynamic parameters of ΔG° , ΔH° , and ΔS° for the adsorption processes are calculated using the following equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln K_d \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (7)$$

The values of ΔH° and ΔS° were obtained from the slope and the intercept of the plot of $\ln K_d$ vs $1/T$ of the Van't Hoff equation $\ln K_d = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$ (Fig. 17a, b).

The negative values of the thermodynamic parameter, ΔG° , shown in Table 11, indicate the spontaneous nature of the adsorption process. In this study, ΔG° values are varying between -6.98 and -0.18 kJ mol⁻¹ indicating a physisorption process and are in good agreement with previous study (Sari et al. 2007).

The negative values of ΔH° , -106.6 and -30.26 kJ/mol for the adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions, respectively, indicated that the adsorption of the Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto RCM clay was exothermic processes. These negative low values confirm the weak interactions between the metal ions and the functional group (Si-O⁻) on the surface of clay mineral (Sari et al. 2007). The negative values of ΔS° indicate a decrease in the degree freedom of adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions onto RCM clay.

Application in industrial wastewater treatment: a case study of LW from O.S., Alger

For a better assessment of the raw clays from Maghnia (Algeria) for their use in the removal of Pb²⁺ ions from industrial LWs, the optimum parameters are obtained in this study for the removal of Pb²⁺ ions by adsorption onto raw clays from Maghnia. The experimental results obtained for the period 2013–2016 are gathered in Table 12.

Figure 18 presents the Pb²⁺ ions concentrations from these different LWs before and after adsorption onto raw clays for different periods from 2013 to 2016. It can be

noted that the percentages are, in the most cases, increasing with increase of mass of RCM. Thus, the adsorption capacity of the raw clays, used in this part of our work, has good affinity towards Pb^{2+} ions.

Conclusion

In this study, the experimental data obtained in the adsorption removal process of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from both wastes of industry producing batteries and wastes generated of by LRC, respectively, onto clay materials indicated that:

- the removal percentages were varying between 90 and 98% for 40 min of contact time;
- the best fit is obtained with the pseudo-second-order kinetic model from both AS and LW;
- when the Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption isotherm models are used, the three isotherm's models for the present data approximately follow the order: Freundlich > Langmuir = Temkin for Pb^{2+} and Langmuir > Temkin > Freundlich for Zn^{2+} . The monolayer adsorption capacity obtained was 12.4 mg/g for Pb^{2+} and 5.7 mg/g for Zn^{2+} ;
- thermodynamic parameter, ΔG° varying between -6.98 and -0.18 kJ mol $^{-1}$, indicates the spontaneous nature of the adsorption process of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions.
- the adsorption capacity of the adsorbent for the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions has been compared with various clay materials as adsorbents reported in literature;
- the clay material is a potential and effective adsorbent for the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from both their aqueous solution (AS) and industrial liquid wastes (LW).

Acknowledgements The samples of wastes examined in this study were kindly supplied by ENPEC and LRC-ONEDD. The authors are grateful to the ENPEC (Unité de Production des batteries à Oued Semmar, Alger) and LRC-ONEDD (Alger) for their helpful cooperation in the experimental tests.

References

- Ait Sidhoum D, Socías-Viciana MM, Ureña-Amate MD, Derdour A, González-Pradas E, Debbagh-Boutarbouch N (2013) Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. *Appl Clay Sci* 83–84:441–448
- Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, Issa AA, Khraisheh MA, Walker GM (2006) Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Res* 40(14):2645–2658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.018>
- Assameur H, Boufatit M (2012) Contribution to the removal study of Co^{2+} ions by acid-activated clay from Maghnia (Algeria): equilibrium and kinetic studies. *Desalin Water Treat* 45(1-3):315–323. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.692023>
- Ayari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M (2007) Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents. *Desalination* 206(1-3):270–278. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.569>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. F., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation of nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc.* 73, 373–380
- Bhattacharya AK, Mandal SN, Das SK (2006) Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chem Eng J* 123(1-2):43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.012>
- Boufatit M, Ait-Amar H, McWhinnie WR (2007) Development of Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* 206(1-3):394–406. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.060>
- Calvet R (1989) Adsorption of organic chemical in soils. *Environ Health Perspect* 83:145–177. <https://doi.org/10.1289/ehp.8983145>
- Carrillo-Gonzalez R, Simunek J, Sauvé S, Domy A (2006) Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Adv Agron* 91:111–176. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)91003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)91003-7)
- Chegrouche S, Mellah A, Barkat M (2009) Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 235(1-3):306–318. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.018>
- Dib S, Boufatit M (2009) Equilibrium study of adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalin Water Treat* 5(1-3):106–110. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.570>
- Eloussaief M, Benzina M (2010) Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 178(1-3):753–757. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.004>
- Eloussaief, M., Hamza, W., Kallel, N., Benzina, M. (2013). Wastewaters decontamination: mechanisms of Pb(II), Zn(II), and Cd(II) competitive adsorption on Tunisian smectite in single and multi-solute systems. *Environ Prog Sustain Energy* 32 (2), 229–238
- Fan QH, Li Z, Zhao H, Jia Z, Xu J, Wu WS (2009) Adsorption of Pb (II) on palygorskite from aqueous solution: effects of pH, ionic strength and temperature. *Appl Clay Sci* 45(3):111–116. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.009>
- Fathi H, PariZangane A, Hamed F, Moradi H, Alidoost Saharkhiz Lahiji A (2014) Municipal solid waste characterization and its assessment for potential compost product: a case study in Zanjan city, Iran. *Sky J Soil Sci Environ Manage* 3(4):36–41
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption: 11. A systematic classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 111:3973–3993
- Giles CH, Smith D, Huitson A (1974a) A general treatment and classification of the solute. Adsorption isotherm. I—theoretical. *J Colloid Interface Sci* 47(3):755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Giles CH, D'Silva AP, Easton IA (1974b) A general treatment and classification of the solute. Adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation. *J Colloid Interface Sci* 47(3):767–778
- Hefne JA, Mekhemer WK, Alandis NM, Aldayel OA, Alajyan T (2008) Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. *Int J Phys Sci* 3(11):281–288

- Ho YS (2005) Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. *Bioresour Technol* 96(11):1292–1296. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.10.011>
- Ho YS, MacKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem* 34(5):451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ho YS, MacKay G (1998) A comparison study of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *TranslChemE* 76(B):332–340
- JO, RADP, Décret exécutif No. 06-141 (2006) 24 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 23 avril 2006. Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels
- Larakeb M, Youcef L, Achour S (2017) Removal of zinc from water by adsorption on bentonite and kaolin. *Athens J Sci*:47–57
- Lasheras-Zubiate I, Navarro-Blasco M, Fernández JM, Álvarez JI (2012) Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers. *J Hazard Mater* 233–234:7–17
- Liu Y, WU P, Dang Z, YE D (2006) Heavy metal removal from water by adsorption using pillared montmorillonite. *Acta Geol Sin* 80(2): 219–225
- Malamis, S., Katsou, E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater* 252–253, 428–461, 252-253, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>
- Mimanne G, Benhabib K, Benghalem A, Taleb S (2014) Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en solution Aqueuse sur Charbon Actif et montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium montmorillonite from western Algeria). *J Mater Environ Sci* 5(4):1298–1307
- Mohammed-Azizi F, Dib S, Boufatit M (2013) Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalin Water Treat* 51(22–24):4447–4458. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.770241>
- Nguyen TAH, Ngo HH, Guo WS, Zhang J, Liang S, Yue QY, Li Q, Nguyen TV (2013) Review. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour Technol* 148:574–585. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.124>
- Panda H, Mohanty CR (2014) Removal of heavy metals (Cr⁶⁺) from aqueous solution using industrial waste. *Int J Emerg Technol Adv Eng* 4(4):33–38
- Poëy J, Philibert C (2000) Toxicité des métaux. *Rev Fr Lab* 323:35–43
- Piri, S., Alikhani-Zanjani, Z., Piri, F., Zamani, A., Yaftian, M. and Davari, M., 2016. Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters: kinetics and thermodynamic study. *J Environ Health Sci Eng.* 2-10
- Quek SY, Wase DAJ, Forster CF (1998) The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA* 24(3):251–256
- Rai UN, Prasad D, Verma S, Upadhyay AK, Singh NK (2012) Biomonitoring of metals in Ganga water at different ghats of Haridwar: implications of constructed wetland for sewage detoxification. *Bull Environ Contam Toxicol* 89(4):805–810. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0766-9>
- Rodier, J., Legube, B., Merlet N., 2009. L'analyse de l'eau, 9^{ème} Ed. Dunod, Paris, Partie D: Eaux résiduaires, 966-1007
- Sari A, Tuzen M, Soylak M (2007) Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J Hazard Mater* 114:41–46
- Sdiri A, Higashi T, Jamoussi F, Bouaziz S (2012) Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *J Environ Manag* 93(1):245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.08.002>
- Sdiri A, Higashi T, Hattab T, Jamoussi F, Tasea N (2011) Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chem Eng J* 172(1):37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.015>
- Sdiri A, Khairy M, Bouaziz, El-Safty S (2016) A natural clayey adsorbent for selective removal of lead from aqueous solutions. *Appl Clay Sci* 126:89–97. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.003>
- Xu D, Tan XL, Chen CL, Wang XK (2008) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl Clay Sci* 41(1-2):37–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.004>

Annexe 1

Méthodes et techniques expérimentales

Caractérisation des échantillons d'argiles

Les minéraux argileux peuvent être étudiés à différentes échelles avec des méthodes appropriées. Le dosage du nombre des particules appartenant à chacune des classes de taille des grains constituant le minéral est déterminé par l'analyse granulométrique. L'agencement des particules argileuses s'étudie par la microscopie électronique à balayage (MEB). Le degré d'hydratation des assemblages argileux s'obtient à l'aide l'analyse thermique différentielle (ATD) ou thermogravimétrique (ATG). L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IRTF). L'identification des phases cristallisées est déduite par la diffraction des rayons X (DRX). L'analyse chimique des échantillons est effectuée par spectroscopie de fluorescence X (FX). La détermination de la surface spécifique par la méthode de BET.

1. Analyse chimique quantitative de l'argile (FX)

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentages d'oxydes

1.1 Principe

Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X. Pendant le processus de désexcitation, un électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches apparaît comme un rayon X émis par l'atome. Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse semi-quantitative ou quantitative). Un système typique pour la spectrométrie FX contient une source de radiation primaire (d'habitude un radio-isotope ou un tube X) et un équipement pour la détection des rayons X secondaires.

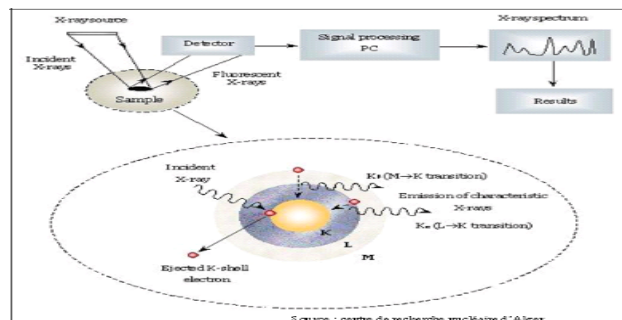


Figure 1. Schéma de principe de la spectroscopie par fluorescence X

2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux. Les phases amorphes ou très mal cristallisées présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont la raie $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 60° . La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < l < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soit en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Avec λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé; θ : l'angle de réflexion; d : la distance réticulaire (A°); n : l'ordre de réflexion. Deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ; Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

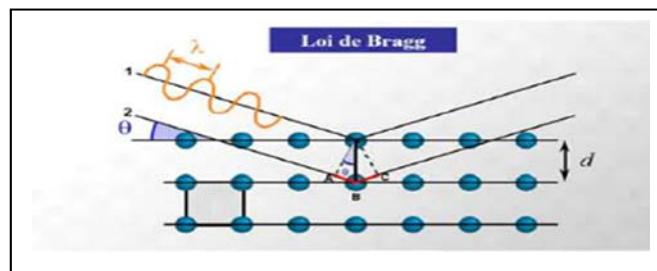


Figure 2 Principe de la diffraction et illustration de la loi de Bragg

2.2 Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX), permettent de déterminer qualitativement et / ou quantitativement les minéraux argileux du deuxième lot.

- La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction à 2 μ m) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés. Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

Dans le cas des mesures de diffraction X pour la fraction orientée ; -une décarbonation à l'aide de la solution de l'acide chlorhydrique (HCl), suivie d'élimination de la matière organique en utilisant une solution de H₂O₂.

3. Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge complète les résultats des analyses chimiques et des rayons X. Elle est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires, comme elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

3.1 Principe de la Spectrométrie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ainsi que l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm⁻¹)
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm⁻¹)
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm⁻¹)

4 Caractérisation morphologique (MEB)

En 1940, Von Ardenne, Endell et Hofmann sont les premiers qui ont étudié les minéraux argileux par le microscope électronique

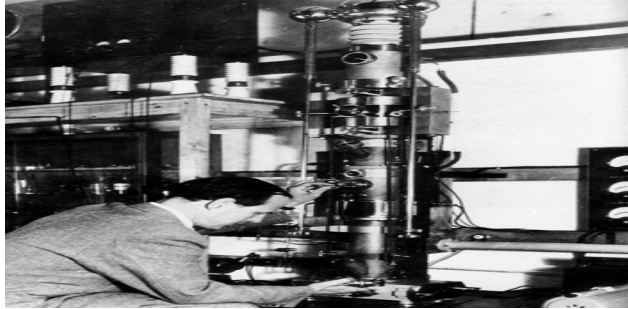


Figure 3 Image de Manfred Von Ardenne au microscope électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe électron matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Il peut fournir des informations sur la topographie de surface de l'échantillon. L'électron à balayage est couramment utilisé pour générer des images à haute résolution de formes d'objets et pour montrer des variations spatiales dans la composition chimique.

4.1 Principe

Le MEB utilise un faisceau d'électron de haute énergie focalisé pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons. Les interactions entre l'électron et l'échantillon produisent des signaux qui révèlent des informations sur la morphologie de l'échantillon externe. En complément, spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) ou parfois appelée analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDXA) est une technique analytique utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon.

5. L'analyse thermique

L'Analyse thermique caractérise des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

5.1 L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé. Les variations de températures sont reportées en fonction du temps et de la

température. La courbe enregistre les pertes d'eau (réactions endothermiques généralement), mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques).

5.1.1 Principe d'Analyse thermique différentielle

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon d'argile et un échantillon de référence, (matériau inerte thermiquement), disposés symétriquement. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon étudié intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle de la référence. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps.

Le tableau 1(a) résume les données de l'ATD pour différentes argiles.

Tableau 1 (a) ATD de différentes argiles (Eslinger et Peaver, 1988)

Thermal Data for Selected Minerals				
Mineral	Weight Loss 300-1000°C	Converted Constituent	Reaction	DTA Differential Thermal Peak (°C)
Kaolinite	14%	OH-Al	- dehydroxylation	- 550 - 600
Dickite	14%	OH-Al	- dehydroxylation	- 680 - 700
Nacrite	14%	OH-Al	- dehydroxylation	- 680 - 700
Serpentine	14%	OH-Mg	- dehydroxylation	- 650 - 820
Illite	5%	Adsorbed H ₂ O	- dehydration	- 150 - 160
		OH-Fe,Al	- dehydroxylation	- 500 - 800
		OH-Mg	- dehydroxylation	- 900 - 920
Montmorillonite	5%	Adsorbed H ₂ O	- dehydration	- 100 - 250
		OH-Al	- dehydroxylation	- 670 - 710
		OH-Mg	- dehydroxylation	- 850 - 900
Nontronite	5%	Adsorbed H ₂ O	- dehydration	- 150 - 170
		OH-Fe	- dehydroxylation	- 500 - 600
Chlorite	14%	OH-Fe	- dehydroxylation	- 250 - 550
		OH-Al	- dehydroxylation	- 500 - 750
		OH-Mg	- dehydroxylation	- 650 - 850

5.2 L'analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en poids d'un minéral argileux en fonction de la température de chauffe. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau.

5.2.1 Principe d'Analyse thermogravimétrique

La thermo balance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps.

Le tableau 1(b) résume les données de l'ATG pour différentes argiles.

Tableau 1 (b) ATG de différentes argiles (Eslinger et Peaver, 1988)

TGA analyses				
<i>Weight loss (%)</i>				
	<i>10–20°C</i>	<i>200–300°C</i>	<i>500–600°C</i>	<i>>600°C</i>
Smectites				
Montmorillonite	} 12	3	4	–
Beidellite				
Nontronite				
Saponite				
Stevensite				
Vermiculite	} 6	2	4	–
Sepiolite	} 10	2–4	2–3	–
Palygorskite				
Mica-like				
Illite	1	2	5	–
Glauconite	2	3	12	–
Kaolinite				
Kaolinite	1	–	14	–
Halloysite	7	–	13	–
2:1 + 1 chlorite				
Berthierine	} 1–2	–	–	8–12
Chamosite				
Talc	–	–	–	6
Pyrophyllite	–	–	5	–

6. Calorimétrie différentielle à balayage DSC

La DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température.

6.1 Principe de la DSC

L'analyse thermique de l'argile brute et activée de Maghnia a été faite au centre de recherche nucléaire de Draria, en utilisant un appareil de type Netzsch, Allemagne.

7. Mesure de la surface spécifique et les volumes poreux par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.)

En 1938, Brunauer, Emmet et Teller proposèrent une théorie qui porte leur nom (B.E.T); cette théorie repose sur le modèle de Langmuir de la monocouche.

Les principales hypothèses admises pour le modèle de B.E.T. en multicouches sont les suivantes :

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique; on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule de gaz. On suppose de plus, que la surface ne contient qu'une seule sorte déterminée de centres d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption uniforme. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule, et la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

- Brunauer, Emmet et Teller admettent en plus, que bien que tout point sur la surface d'un solide ait la même affinité pour le gaz, la coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

L'équation B.E.T. s'applique assez bien dans le domaine $0,05 < P/P^0 < 0,35$, car l'interaction latérale sont minimisées et la polycouche n'a pas encore commencé.

7.1 Principe de l'adsorption d'azote

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-196°C). Les échantillons pré-pondérés sont préparés et dégazés. Ce dégazage se fait classiquement par une mise sous vide de l'échantillon à température contrôlée. Ceci élimine les contaminants préalablement adsorbés et retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Une isotherme d'adsorption – désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP) en fonction de la pression relative d'azote (P/P^0).

Une des applications principales de l'adsorption physique est la détermination de la surface spécifique.

7.2 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption – désorption physique est une caractéristique texturale du matériau utilisé. Les isothermes peuvent avoir des allures différentes car elles dépendent du couple adsorbant / adsorbat.

La première classification des isothermes d'adsorption a été proposée, en 1940, par S. Brunauer et *al.* En fonction de cette classification, l'IUPAC a établi, en 1985, la classification des isothermes d'adsorption physique en six (06) types. Avec les avancées techniques dans les matériaux poreux notamment les nanomatériaux, ces six types isothermes ne sont plus suffisants à expliquer les différents phénomènes observés. En 2014, une révision de cette classification a été proposée par F. Rouquerol et *al.* En éclatant chacun des types I, II et IV en deux subdivisions a et b. Le nombre des types d'isothermes ainsi proposées est passé à neuf (09). Sur le même principe, l'IUPAC a adopté une nouvelle classification en 2015. Cette classification se base sur la subdivision des types I et IV en Ia, Ib et IVa et IV b, listant les isothermes en huit (08) types. La figure IV.4 représente l'actuelle classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Les isothermes I, IV et V sont associées à des solides poreux. Le type I correspond à des solides microporeux, Types II, III et VI sont les caractéristiques des solides non poreux ou macroporeux, tandis que les matériaux mésoporeux sont représentés par les types IV et V.

Il est à noter que cette classification est une description idéalisée des interactions adsorbant-adsorbant. Dans la pratique, les isothermes de physisorption expérimentales ne correspondent que rarement à l'un des types précités. Les isothermes de physisorption expérimentales sont généralement de nature composée et l'interprétation d'isotherme se fait donc par portion en fonction de ces types d'isothermes.

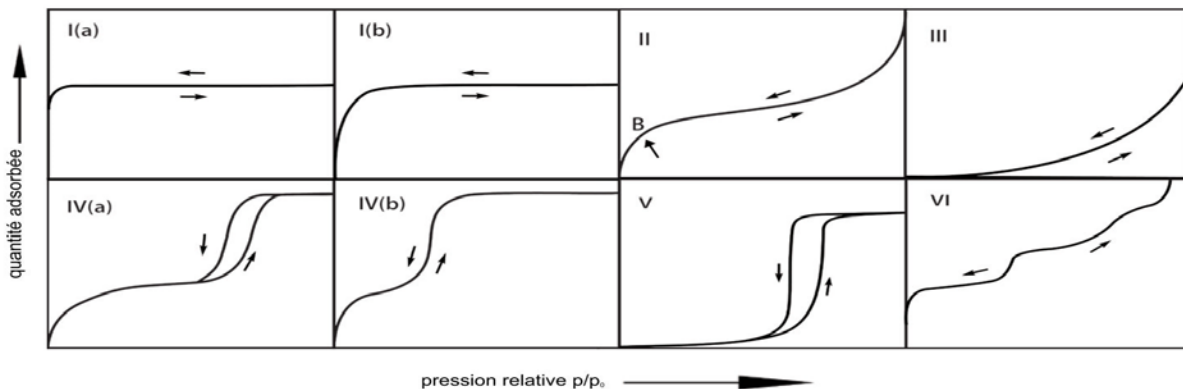


Figure 4 Représentation des huit types d'isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC

7.3 Classification des pores

L'effet de porosité dépend bien des dimensions des pores (formes et tailles) ; la classification la plus usuelle est celle recommandée par l'IUPAC, on désigne par macropores des pores ayant une ouverture supérieure à 50 nm les mesopores seraient des pores ayant une ouverture entre 2 et 50 nm enfin, les micropores sont associés à des pores d'ouvertures inférieure à 2 nm.

7.4 Relation entre la forme des pores et la forme de la boucle d'hystérésis

Le pore ne se vide pas de la même façon qu'il s'est rempli, d'où l'existence d'une hystérésis. La boucle d'hystérésis sera d'autant plus étalée en pression que le corps solide contient des pores de largeurs différentes.

Selon la classification de IUPAC, l'isotherme avec de type d'hystérésis **H1** est associée à des matériaux mésoporeux constitués de pores cylindriques ou des agglomérats de sphères approximativement uniformes.

L'isotherme **H2** concerne des matériaux désordonnés avec une taille de la distribution poreux et la forme qui ne sont pas bien définie.

L'isotherme avec hystérésis de type **H3** appartient aux matériaux qui ont des pores en forme de fente.

L'hystérésis de type **H4** est associée à des pores de forme en fente étroite.

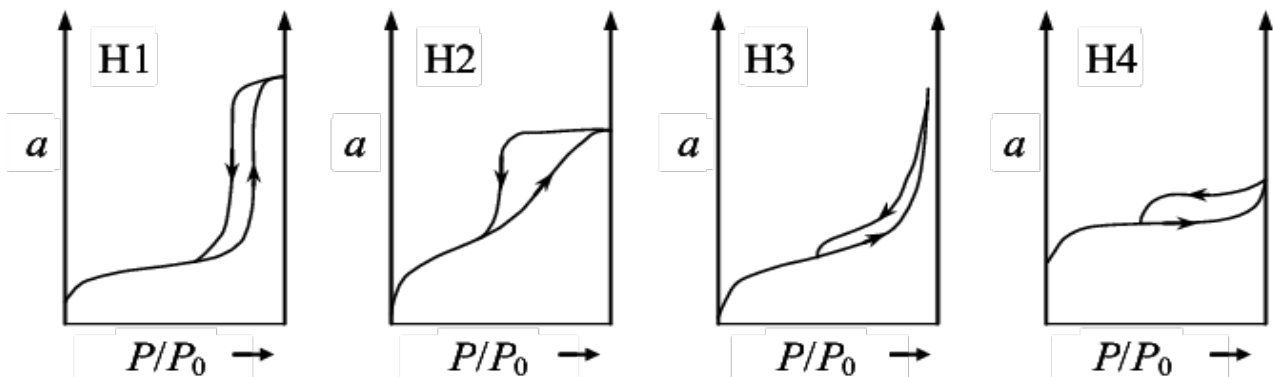


Figure 5 Les quatre types de boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC

7.5 Condition d'analyse

Les échantillons (0,8401 g) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite à une température de 300 °C pendant une durée de 6 heures.

7.6 Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller (BET) afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface. Elle aboutit à l'équation de B.E.T suivante:

$$\frac{V}{V_m} = C \frac{P}{P^0} / (1 - \frac{P}{P^0}) [1 + (C - 1) \frac{P}{P^0}] \quad (2)$$

V_m : volume du gaz nécessaire pour l'adsorption de la monocouche ; V_{ads} : volume gazeux adsorbé a STP ; C : coefficient BET (C_{BET}) (une constante caractéristique du système gaz-solide étudié) ; p_0 : la pression de vapeur saturante à la température de mesure.

La forme linéaire de l'équation (2) peut être écrite comme suit:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V(1-\frac{P}{P^0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3)$$

L'équation de BET est applicable pour des pressions relatives P/P^0 comprises entre 0,05 et 0,35.

Cette équation est de la forme $Y = AX + B$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y = \frac{\frac{P}{P^0}}{V_{ads} (1 - \frac{P}{P^0})} \\ X = \frac{P}{P^0} \\ A = \frac{C-1}{CV_m} \text{ tg BET} \\ B = \frac{1}{CV_m} \text{ ordonnée à l' origine BET} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} V_m = \frac{1}{A+B} \\ C = \frac{A}{B+1} \end{array} \right.$$

Si V_m est connu, la surface spécifique de l'échantillon sera donnée par:

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_M} \quad (4)$$

où : $S_{(BET)}$ (m^2/g): surface totale de l'échantillon; n : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche est égal : V_m / V_M ; V_M 22,414 ($L \text{ mol}^{-1}$): volume occupé par une mole de gaz;

N ($6,0224 \cdot 10^{23}$ mol): nombre d'Avogadro;

σ ($16,2 \text{ \AA}^2$) à 77 K: surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ; $S_{(BET)} = 4.353 \cdot V_m$

7.7 Mesure du diamètre moyen des pores.

Pour les milieux mésoporeux, l'étude de ce type de solide est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par Kelvin. Pour un pore cylindrique de rayon r et pour un liquide mouillant (angle de mouillage égal à 0), ce qui est le cas de l'azote, on a l'expression :

$$r_K = - \frac{(2\gamma V)}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \cos\theta \quad (5)$$

θ : angle de contact, $\cos \theta = 1$; γ (8,85): tension superficielle du liquide; r_K : rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore (rayon de Kelvin); R : constante des gaz parfaits.

Cette équation ne tient pas compte du film d'adsorbât présent à la surface des pores, et sous-estime ainsi la taille des pores. Barrett, Joyner et Halenda (BJH), ont affiné le modèle en additionnant l'épaisseur du film adsorbé au diamètre de pore. Le rayon d'un pore est la somme de son rayon de Kelvin (r_K) et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée t : $r_p = t + r_K$

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad (6)$$

t : épaisseur de la couche adsorbée ; r_p (nm): rayon du pore.

La distribution de la taille des pores est représentée par la dérivée (dV_p / dr_p) en fonction de r_p , où V_p et r_p sont le volume et le rayon des pores.

8. Spectrophotométrie d'absorption et d'émission atomiques (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique quantitative, utilisée pour la mesure des éléments minéraux dans une large gamme de types d'échantillon mis en solution. C'est une méthode de dosage d'éléments chimiques, fondée sur l'absorption de radiation en phase vapeur.

8.1 Principe de la SAA

Un atome absorbera la lumière à des longueurs d'onde très spécifiques, chaque élément, a donc une lampe spécifique (lampe à cathode creuse) qui émet la lumière à une longueur d'onde spécifique. Un monochromateur est utilisé, pour isoler la longueur d'onde individuelle sélectionnée, pour l'analyse et l'intensité qui est mesurée par le détecteur. Une flamme est utilisée pour produire des atomes libres, qui vont absorber la lumière de la lampe source à une certaine longueur d'onde. Il en résulte une baisse de l'intensité de la lumière enregistrée, au niveau du détecteur. La mesure de la diminution de cette énergie, permet de mesurer la quantité d'éléments rencontrés, par le faisceau de

photons. En comparant l'absorption mesurée d'un élément inconnu, avec celle d'une série de standards de concentration connue (droite d'étalonnage), la concentration de l'élément inconnu, peut être calculée ou déduite de la droite d'étalonnage par extrapolation.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbants la lumière, selon la loi de Beer Lambert, d'où l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique « ϵ », et au trajet optique « b », et à la concentration « c » selon la relation :

$$A = C \times l \times \epsilon \quad (7)$$

A: l'absorption (sans unité); C (mg/L): concentration de la substance dans la solution ;

ϵ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$): le coefficient d'absorption moléculaire ; l (cm) : la longueur du trajet optique. Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. Elle est limitée pour des faibles concentrations quelques (mg/L). Certains phénomènes de perturbations ou d'interférences, peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

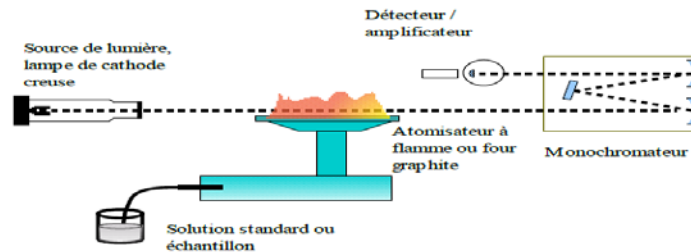


Figure 6 Représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique

8.2 Conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique pour les ions métalliques

Zn²⁺ et Pb²⁺

Dans le cas de notre étude les conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique des ions métalliques Zn²⁺ et Pb²⁺ sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau 2 Conditions d'analyse des ions métalliques Pb²⁺ et Zn²⁺

Eléments	Domaine de linéarité (mg/L)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Pb ²⁺	0 - 2	Air- Acétylène	213.9
Zn ²⁺	0 - 30	Air- Acétylène	383.3

Annexe 2

Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

— les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,

— la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,

— la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,

— les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,

— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,

— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

Ahmed OUYAHIA.

ANNEXE I

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercuré total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

ANNEXE II

TOLERANCE A CERTAINES VALEURS LIMITEES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS SELON LES CATEGORIES D'INSTALLATIONS

1 - INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE :

a - Abattoirs et transformation de la viande :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITEES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS
Volume /quantité	m3/t carcasse traitée	6	8
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	250	300
DCO	"	800	1 000
Matière décantable	"	200	250

b - Sucrierie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITEES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	6-9	6-9
DBO ₅	mg/l	200	400
DCO	"	200	250
MES	"	300	350
Huiles et graisses	"	5	10

c - Levurerie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITEES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	6,5 - 8,5
DBO ₅	mg/l	100	120
DCO	"	7 000	8 000
MES	"	30	50

d - Brasserie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITEES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	9 - 10,5
DBO ₅	g/t de malt produit	250	300
DCO	"	700	750
MES	"	250	300

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

e - Corps Gras :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	200	250
DCO	"	700	800
MES	"	150	200

2 - Industrie de l'Energie :**a - Raffinage de pétrole :**

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Débit d'eau	m ³ /t	1	1,2
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DBO ₅	g/t	25	30
DCO	"	100	120
MES	"	25	30
Azote total	"	20	25
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Phénol	g/t	0,25	0,5
Hydrocarbures	g/t	5	10
Plomb	mg/l	0,5	1
Chrome 3+	"	0,05	0,3
Chrome 6+	"	0,1	0,5

b - Cokéfaction :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
DBO ₅	mg/l	30	40
DCO	"	120	200
Phosphores	"	2	2
Cyanures	"	0,1	0,1
Composés d'Azote	"	35	40
Indice Phénols	"	0,3	0,5
Benzène, Toluène, Xylène	"	0,08	0,1
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	"	0,08	0,1
Sulfure	"	0,08	0,1
Substances filtrables	"	40	50

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

3 - Industrie mécanique :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5- 8,5	5,5- 8,5
DCO	mg/l	300	350
Cyanure	"	0,1	0,15
Cuivre	"	0,7	1
Nickel	"	0,7	1
Zinc	"	2,5	3
Plomb	"	0,7	1
Cadmium	"	0,5	1
Hydrocarbures	"	15	20
Phénol	"	0,5	1
Métaux totaux	"	20	25

4 - Industrie de transformation des métaux :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Cuivre	mg/l	1.5	2
Nickel	"	2	2,5
Chrome	"	1,5	2
Fer	"	5	7,5
Aluminium	"	5	7,5

5 - Industrie de minerais non métallique :**a - Céramique :**

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2

b - Verre :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
MES	"	0,3	0,5
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5

PH : Potentiel d'hydrogène
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

c - Ciment, plâtre et chaux :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5

6 - Industrie de textile :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0,4	0,5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

7 - Industrie de tannerie et mégisserie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES
DBO ₅	mg/l	350	400
DCO	"	850	1000
MES	"	400	500
Chrome total	"	3	4

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

Art. 10. — L'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques est retirée dans les cas suivants :

- non-respect des obligations et prescriptions fixées par la décision autorisant le déversement ;
- lorsqu'il est fait obstacle à l'accomplissement des contrôles opérés dans les conditions fixées par le présent décret ;
- cessation d'activité de l'établissement au titre de laquelle l'autorisation de déversement a été octroyée.

CHAPITRE II CONTROLES

Art. 11. — Des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyse peuvent être effectués à tout moment dans le regard de branchement de l'établissement par les représentants de l'administration de wilaya chargée des ressources en eau afin de vérifier si les caractéristiques des eaux usées déversées dans le réseau public d'assainissement ou dans la station d'épuration sont conformes aux valeurs maximales fixées par le présent décret.

Art. 12. — Lorsque les résultats d'analyse montrent que les eaux usées ne sont pas en conformité avec les valeurs fixées dans la décision d'autorisation, l'administration de wilaya chargée des ressources en eau met en demeure le propriétaire de l'établissement de prendre, dans le délai qu'elle lui aura fixé, l'ensemble des mesures et actions à même de rendre le déversement conforme aux prescriptions de l'autorisation.

Art. 13. — A l'expiration du délai fixé par la mise en demeure indiquée à l'article 12 ci-dessus, et faute par le propriétaire de l'établissement de se conformer à la mise en demeure, les administrations de wilaya chargées des ressources en eau et de l'environnement doivent procéder à la fermeture de l'établissement jusqu'à exécution des mesures prescrites, et ce, sans préjudice des poursuites judiciaires prévues par la législation en vigueur.

Art. 14. — Les analyses d'échantillons d'eaux usées autres que domestiques prévues à l'article 11 ci-dessus sont effectuées par des laboratoires agréés par le ministre chargé des ressources en eau.

CHAPITRE III DISPOSITIONS FINALES

Art. 15. — Les installations de prétraitement existantes doivent être mises en conformité avec les prescriptions du présent décret dans un délai n'excédant pas un (1) an après la date de publication du présent décret au *Journal officiel*.

Art. 16. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 17 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009.

Ahmed OUYAHIA.

ANNEXE

Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration

PARAMETRES	VALEURS LIMITES MAXIMALES (mg/l)
Azote global	150
Aluminium	5
Argent	0,1
Arsenic	0,1
Béryllium	0,05
Cadmium	0,1
Chlore	3
Chrome trivalent	2
Chrome hexavalent	0,1
Chromates	2
Cuivre	1
Cobalt	2
Cyanure	0,1
Demande biochimique en oxygène (DBO5)	500
Demande chimique en oxygène (DCO)	1000
Etain	0,1
Fer	1
Fluorures	10
Hydrocarbures totaux	10
Matières en suspension	600
Magnésium	300
Mercure	0,01
Nickel	2
Nitrites	0,1
Phosphore total	50
Phénol	1
Plomb	0,5
Sulfures	1
Sulfates	400
Zinc et composés	2

* Température : inférieure ou égale à 30° C

* PH : compris entre 5,5 et 8,5

Résumé

Notre étude porte sur la caractérisation physico chimique de l'argile de Maghnia puis son utilisation pour l'élimination des ions métalliques Pb^{2+} et Zn^{2+} , contenus dans les effluents (rejets liquides) de l'unité de production de batteries de l'ENPEC (zone industrielle, Oued Semmar, Alger) et du Laboratoire de l'ONEDD (Ben Aknoun), respectivement, rejetés dans la nature sans aucun traitement.

Les caractéristiques de cette argile (brute et activée) ont été obtenues à l'aide de la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR-FT), la fluorescence X (FRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La diffraction des rayons X, sur poudre et sur la fraction fine, montre que cette argile est composée de montmorillonite, de l'illite et du quartz. L'analyse granulométrique révèle que la taille moyenne des particules avoisine les 96 μm . L'observation des micrographes de l'argile brute et activée montre l'existence d'agrégats uniformes de taille constituée d'un mélange entre 4 μm et 111 μm . la surface spécifique de cette argile naturelle est de 21,26 m^2/g .

L'utilisation de cette argile comme adsorbant dans l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} contenus dans les effluents a donné des pourcentages d'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} variant entre 90% et 98% pour 40 min, un pH de 5 (cas des ions Pb^{2+}) et un pH de 6 (cas des ions Zn^{2+}).

Les résultats expérimentaux obtenus au cours d'un essai semi-pilote sur le site de l'ENPEC, environ 80% des ions Pb^{2+} sont éliminés, montrent que l'argile brute de Maghnia (Algérie) a un très grand potentiel pour l'élimination des ions Pb^{2+} à partir des rejets liquides (effluents industriels) par adsorption.

ملخص

تتناول دراستنا على توصيف الفيزيوكيميائي للصلصال مغنية، ثم استخدامه لإزالة الأيونات المعدنية Pb^{2+} و Zn^{2+} ، الموجودة في النفايات السائلة من وحدة إنتاج البطاريات ENPEC (المنطقة الصناعية لوادي السمار، الجزائر) ومختبر ONEDD (بن عكنون)، على التوالي، حيث يتم تصريفها في الطبيعة دون أي علاج. تم الحصول على خصائص هذا الصلصال (الخام و المعالج) باستخدام حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR-FT)، مضان الأشعة السينية (FRX) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB). يبين حيود الأشعة السينية على المسحوق والجزء الناعم أن هذا الصلصال يتكون من الموموغيلونيت، إيليت والكوارتز. ويكشف تحليل حجم الجسيمات أن متوسط حجمها يبلغ حوالي 96 ميكرومتر. تُظهر ملاحظة الصور المجهرية للصلصال الخام والمعالج وجود مجاميع ذات شكل موحد تتكون من خليط أحجام يتراوح بين 4 و 111 ميكرومتر. المساحة المحددة لهذا الصلصال الطبيعي هي 21.26 m^2/g .

استخدام هذا الصلصال كدماص لإزالة أيونات Pb^{2+} و Zn^{2+} الموجودة في النفايات السائلة أعطى نسب مئوية للإزالة تتراوح بين 90% و 98% لمدة 40 ثانية، درجة الحموضة (pH) = 5 (بالنسبة لأيونات Pb^{2+}) ودرجة الحموضة (pH) = 6 (بالنسبة لأيونات Zn^{2+}). النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها خلال اختبار تجريبي في موقع وحدة ENPEC، تم التخلص من حوالي 80% من أيونات Pb^{2+} ، تبين أن الصلصال الخام للمغنية (الجزائر) لديها إمكانات كبيرة لإزالة أيونات Pb^{2+} الموجودة في النفايات الصناعية عن طريق الادمصاص.

Abstract

Our study deals with the physico chemical characterization of Maghnia clay and its use for the removal of the Pb^{2+} and Zn^{2+} metal ions contained in the effluents (liquid discharges) of the ENPEC battery production unit (Oued Semmar Industrial zone, Algiers) and the ONEDD Laboratory (Ben Aknoun), respectively, released in the receiving medium without any treatment.

The characteristics of this clay (raw and activated) were obtained using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR-FT), X-ray fluorescence (FRX) and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction on powder and fine fraction shows that this clay is composed of montmorillonite, illite and quartz. Particle size analysis reveals that the average particle size is around 96 μm . The observation of the micrographs of the raw and activated clay shows the existence of uniform aggregates of size consisting of mixture between 4 microns and 111 microns. The specific surface of this natural clay is 21.26 m^2/g .

The removal percentages of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from the effluents using this clay as adsorbent are varying between 90% and 98% for 40 min, pH = 5 (Pb^{2+}) and pH = 6 (Zn^{2+}). The experimental results obtained for a semi-pilot test on the ENPEC site, about 80% of the Pb^{2+} ions are removed, show that the raw clay Maghnia (Algeria) has a great potential for the removal of Pb^{2+} ions from liquid discharges (industrial effluents) by adsorption.