

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université des Sciences et de la Technologie « HOUARI BOUMEDIENE »**

**FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCÉDES**



**MEMOIRE**

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

En Chimie Industrielle

Spécialité : Energétique des Procédés

Par : **HAMANE Djamila**

**Thème**

**ADSORPTION DES IONS  $Pb^{+2}$  EN SOLUTIONS  
AQUEUSES PAR LA BENTONITE ET LA  
SCIURE DE BOIS D'EUCALYPTUS**

Soutenu le 03 / 07 / 2005, devant le jury composé de :

Mme- F. BENTAHAR, Professeur, USTHB

Mme- Z. BENDJAMA, Professeur, USTHB

Melle- A.BENMAILI, Professeur, USTHB

Mme- F. KAOUAH, Maître de conférences, USTHB

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

## Résumé

Cette étude porte sur l'élimination du plomb en solutions aqueuses par la sciure de bois d'eucalyptus et par la bentonite provenant du gisement de Maghnia.

Dans un premier temps, les caractéristiques des deux supports ont été déterminées. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du traitement des adsorbants considérés par l'acide sulfurique. Ce dernier, s'est traduit par une réduction notable de leur capacité de fixer le plomb. La suite de ce travail a donc été réalisée avec les adsorbants à leur état naturel.

Dans la seconde partie, qui est le procédé d'adsorption du plomb, les tests d'adsorption statique ont montré la dépendance de l'efficacité de ces adsorbants des paramètres opératoires (pH, concentration initiale de plomb, masse d'adsorbant, vitesse d'agitation, température, taille des particules et salinité).

L'application des modèles cinétiques basés sur les lois de Fick, nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation du plomb sur chacun des deux supports considérés, de même que les paramètres liés aux résistances de transfert de matière.

Enfin, les résultats expérimentaux, nous ont permis d'établir deux modèles mathématiques permettant de prédire l'évolution des quantités de plomb adsorbé au cours du temps.

## Abstract :

This study concerns the lead elimination in aqueous solutions by eucalyptus sawdust and by bentonite.

First, characteristics of the two supports were determined. Then, we studied the influence of the treatment by sulphuric acid of considered adsorbents. This treatment allowed a notable reduction of the adsorbents capacity to fix lead. Therefore, we continued our study with the adsorbents in their natural state.

In the second part, which is the process of lead adsorption, the tests of static adsorption showed the dependance between adsorbents effectiveness and operational parameters (pH, initial concentration of lead, adsorbent mass, stirring velocity, temperature, particle size and salinity).

The application of kinetic models based on Fick laws, allowed to evaluate the reaction order of lead fixation on each support considered, and the parameters related to matter transfert resistances.

Finally, with these experimental results, we could establish two mathematical models allowing to predict the evolution of lead adsorbent quantity against time.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés et Environnement, sous la direction de Madame Z. BENDJAMA Professeur à l'USTHB. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire sans oublier les conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis très honorée que Madame F. BENTAHAR, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses encouragements, ses conseils et son aide précieuse.

J'exprime mes profonds remerciements à Mademoiselle A. BENSMAILI, Professeur à l'USTHB et Madame F. KAOUAH, Maître de conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à M. AMARA directeur du laboratoire d'analyse à l'EPEAL, ainsi que M. DJAAFRI pour la réalisation des analyses.

Mes remerciements vont également à M. DJENAT chargé de cours à l'EMP, M. TALAMALI, et M. et Mme KHODJA, du centre de recherche CRD, pour leur contribution aux analyses chimiques.

J'adresse mes remerciements à M.TAIBI, M. BERAMA et toute l'équipe du laboratoire de Génie des Procédés et Environnement.

Mes profondes amitiés et reconnaissances vont à toute l'équipe de recherche du laboratoire des phénomènes de transfert.

Enfin, je ne saurais terminer, sans oublier de remercier toute ma famille, mes amies et toute personne qui m'a aidé et encouragé tout le long de ce travail.

## SOMMAIRE

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE 1

### CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. POLLUTION PAR LE PLOMB 2

I.1.1. Sources de rejets industriels contenant du plomb 2

I.1.2. Toxicité du plomb 2

I.1.3. Normes de rejets 2

I.2. PROCÉDES D'EXTRACTION DU PLOMB DE SOLUTIONS 3

#### AQUEUSES

I.2.1. Précipitation 3

I.2.2. Cémentation 3

I.2.3. Echange d'ions 3

I.2.4. Electrolyse, Electrodéposition et Electrocoagulation 4

I.2.5. L'osmose inverse 4

I.2.6. Electrodialyse 5

I.2.7. Extraction par solvant 5

I.2.8. Biosorption 5

I.2.9. Adsorption 5

I.3. GENERALITES SUR L'ADSORPTION 5

I.3.1. Mécanisme d'adsorption 6

I.3.2. Facteurs influençant l'adsorption 7

I.3.3. Types d'adsorption 7

I.3.4. Isothermes d'adsorption 8

I.3.4.1. Types d'isothermes d'adsorption 8

I.3.4.2. Modèles de l'équilibre d'adsorption 10

I.3.5. Cinétique d'adsorption 11

I.3.5.1. Transfert de matière extragranulaire 12

I.3.5.2. Diffusion intragranulaire 13

I.3.5.3. Réaction d'adsorption 14

---

I.4. REVUE SUR L'ADSORPTION DES METAUX	15
I.4.1. Travaux antérieurs relatifs à l'adsorption du plomb	15
I.4 .2. Travaux relatifs à l'adsorption des métaux par les déchets forestiers	17

## **CHAPITRE II : CARACTERISATION ET TRAITEMENT CHIMIQUE DES ADSORBANTS**

II.1. CARACTERISATION DES ADSORBANTS NATURELS	23
II.1.1. Sciure de bois d'eucalyptus	23
II.1.1.1. Présentation du bois d'eucalyptus	23
II.1.1.2. Caractérisation	23
II.1.2. Bentonite	26
II.1.2.1. Présentation	26
II.1.2.2. Caractérisation	27
II.2. CARACTERISATION DES ADSORBANTS TRAITES	32
II.2.1. Traitement chimique	32
II.2.1.1. Description du dispositif et de la méthodologie de l'activation chimique	32
II.2.2. Caractérisation des adsorbants traités	33
II.2.2.1. Sciure de bois traitée	33
II.2.2.2. Bentonite traitée	37
II. 2.3. Tests d'adsorption	41

## **CHAPITRE III : ETUDE D'ADSORPTION DU PLOMB**

III.1. INTRODUCTION	44
III.2. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION	44
III.2.1. Temps de contact	44
III.2.2. Masse d'adsorbant	46
III.2.3. pH initial	48
III.2.4. Vitesse d'agitation	50
III.2.5. Concentration initiale de Pb(II)	52
III.2.6. Taille des particules	53
III.2.7. Température	55
III.2.8. Salinité	56

III.3. MECANISME D'ADSORPTION	58
III.4. REGENERATION DES ADSORBANTS	60
III.4.1. Désorption du plomb fixé sur la sciure de bois	60
III.4.2. Désorption du plomb fixé sur la bentonite	61
III.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	62
III.6. EQUILIBRE D'ISOTHERME D'ADSORPTION	64
III.7. ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION	68
III.7.1. Détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption	68
III.7.2. Détermination du coefficient de transfert de matière extragranulaire	70
III.7.3. Détermination du coefficient de diffusion intragranulaire	71
III.8. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE Pb(II) PAR LA SCIURE DE BOIS	74
III.8.1. Modèle de prédiction basé sur la concentration initiale de Pb(II)	76
III.8.2. Modèle de prédiction basé sur la concentration de la sciure de bois	79
CONCLUSION GENERALE	82
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE	

## NOMENCLATURE

### Lettres latines

b	: Constante de Langmuir	$l.g^{-1}$
BET	: Surface BET (Brunauer, Emmett et Teller)	$m^2.g^{-1}$
C	: Concentration de la solution au temps t	$mg.l^{-1}$
C <sub>0</sub>	: Concentration initiale de la solution de plomb	$mg.l^{-1}$
C <sub>e</sub>	: Concentration de la solution à l'équilibre	$mg.l^{-1}$
C <sub>s</sub>	: Concentration de la solution à l'interface liquide- solide	$mg.l^{-1}$
D	: Coefficient de diffusion intragranulaire	$m^2.s^{-1}$
d	: Diamètre des particules d'adsorbant	mm
d <sub>p</sub>	: Diamètre moyen des particules d'adsorbant	m
ΔG°	: Enthalpie libre standard	$Kj.mol^{-1}$
ΔH°	: Enthalpie standard	$Kj.mol^{-1}$
h	: Vitesse initiale d'adsorption	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
K	: Constante de Freundlich	
K <sub>d</sub>	: Coefficient de distribution	$l.g^{-1}$
K <sub>1</sub>	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 1	$s^{-1}$
K <sub>2</sub>	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 2	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
K <sub>i</sub>	: Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	$mg.g^{-1}.mn^{-0,5}$
M	: Concentration d'adsorbant	$g.l^{-1}$
m	: Masse d'adsorbant	g
n	: Constante de Freundlich	
q <sub>e</sub>	: Quantité de plomb adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q <sub>m</sub>	: Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q <sub>t</sub>	: Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'instant t	$mg.g^{-1}$
R	: Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R <sub>L</sub>	: Constante adimensionnelle	
r	: Rayon des particules d'adsorbant	m
S	: Surface spécifique	$m^2.g^{-1}$
ΔS°	: Entropie standard	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
T	: Température	K

### Lettres grecques

β	: Coefficient de transfert de matière extragranulaire	$m.s^{-1}$
ρ <sub>app</sub>	: Masse volumique apparente	$Kg.m^{-3}$

## **INTRODUCTION**

La pollution des eaux, des sols et de l'air par les métaux lourds, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale. En effet, l'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître.

Les métaux lourds, polluants engendrés essentiellement par l'activité humaine, ont un fort impact toxicologique et ce par suite de leur non biodégradabilité, leur toxicité à de très faibles concentrations et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Leur usage excessif dans l'industrie s'accompagne d'une contamination telle que tout l'écosystème s'en trouve menacé. Le plomb connu comme poison depuis l'empire romain fait partie des métaux lourds aux potentiels les plus dangereux pour l'environnement et pour l'homme.

Plusieurs types de procédés peuvent être appliqués pour l'enlèvement des métaux présents dans les effluents liquides : la précipitation et coprécipitation, l'adsorption et biosorption, l'électrodéposition et électrocoagulation, la cémentation, la séparation par membranes et l'échange d'ions.

Les méthodes conventionnelles de récupération des métaux dissous dans l'eau s'avèrent peu performantes lorsqu'on a à faire à des solutions relativement peu concentrées et sont souvent très coûteuses. L'adsorption utilisant le charbon actif est un des procédés les plus efficaces pour le déplacement des métaux lourds contenus dans les effluents aqueux industriels, cependant, le prix de revient élevé de ce type d'adsorbant est un inconvénient que l'on ne peut négliger.

Depuis quelques années, l'étude de nouveaux matériaux a pris de l'ampleur. Parmi ces supports adsorbants on peut citer la tourbe [1], la fibre de coco [2], les cendres volantes [3], le caoutchouc [4], les argiles [5], ainsi que les sciures et les écorces de bois [6, 7].

Dans ce travail, nous envisageons d'étudier les potentialités d'utilisation de la bentonite et d'un nouvel adsorbant, la sciure de bois d'eucalyptus dans le domaine de traitement des effluents chargés de plomb.

Dans le premier chapitre, nous présenterons successivement, la pollution par le plomb, quelques généralités et aspects théoriques sur l'adsorption et enfin une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés relatifs à l'adsorption des métaux et particulièrement du plomb.

Le deuxième chapitre sera consacré à la caractérisation et au traitement chimique des deux adsorbants choisis.

Dans le dernier chapitre, nous aborderons l'étude de l'adsorption du plomb en examinant l'effet des paramètres d'adsorption ; ensuite nous procéderons à l'étude de la désorption du plomb fixé. Sur le plan théorique, nous exploiterons les résultats de l'étude cinétique à l'aide de modèles basés sur les lois de Fick et enfin nous proposerons des modèles mathématiques permettant de prédire les quantités adsorbées.

Pour conclure ce travail, nous présenterons les résultats obtenus et les perspectives futures.

# **CHAPITRE I**

## **Revue bibliographique**

# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. POLLUTION PAR LE PLOMB

Le plomb fait partie des métaux lourds aux potentiels les plus dangereux pour l'environnement et pour l'homme. C'est un métal assez répandu sur le globe. Il est présent dans divers minerais, mais le plus abondant d'entre eux est la galène dans laquelle le plomb se trouve sous forme de sulfure [8].

#### I.1.1. Sources de rejets industriels contenant du plomb

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb. Les caractères d'imprimerie, les câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres sources, comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse et les métaux d'apport pour soudures, se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X, énergie nucléaire). Par ailleurs, le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion [8, 9].

#### I.1.2. Toxicité du plomb

Le plomb inorganique ( $Pb^{+2}$ ) est un poison métabolique général et un inhibiteur d'enzymes comme la plupart des métaux lourds. Le plomb organique (plomb tétra éthyle) est encore plus toxique. Par diffusion passive et grâce à sa solubilité dans les lipides, le plomb traverse le placenta et peut s'y concentrer. Un des effets les plus insidieux est sa capacité à remplacer le calcium des os et à rester un réservoir, induisant une libération du plomb sur de longues périodes.

L'indicateur usuel du degré de contamination des personnes est la teneur en plomb dans le sang, dont la valeur limite se situerait entre 0,2 et 0,8  $\mu g.l^{-1}$  [9].

#### I.1.3. Normes de rejets

Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. En Algérie, le décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 relatif aux rejets industriels fixe une teneur en plomb de 1 mg/l [10]. Aux états unis, la concentration maximale de 0,69 mg/l est permise [11]. Par ailleurs, l'arrêté du 1<sup>er</sup> mars 1993, en application d'un certain nombre de directives européennes, fixe la valeur limite à 0,5 mg/l [9]. Ce resserrement des limites, est essentiellement attribuable à la progression continue de la production industrielle, et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds qui sont non biodégradables.

## I.2. PROCÉDES D'EXTRACTION DU PLOMB DE SOLUTIONS AQUEUSES

Dans ce paragraphe, nous présenterons brièvement les différentes techniques appliquées aux traitements des effluents liquides contenant des métaux lourds. (L'adsorption, technique que nous avons utilisée pour réaliser ce travail, sera développée dans le paragraphe suivant).

Parmi les procédés qui peuvent être appliqués pour l'élimination des métaux présents dans les effluents aqueux nous citons:

- La précipitation
- La cémentation
- L'échange d'ions
- L'électrolyse
- L'osmose inverse
- L'électrodialyse
- L'extraction par solvant
- La biosorption
- L'adsorption

### I.2.1. Précipitation

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation solide-liquide telles que la filtration, la sédimentation ou la flottation [12, 13].

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout des produits chimiques tels que la chaux ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas envisagé, est le traitement à la chaux, du fait de sa relative simplicité et de son faible coût.

Un enlèvement efficace de nombreux métaux comme le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt peut se faire par précipitation avec des hydroxydes. Pour le cadmium, le plomb et le mercure, la précipitation est souvent incomplète. L'étude de Paterson (1975) montre que dans le cas du nickel et du zinc, il n'y a aucun avantage à utiliser les carbonates au lieu des hydroxydes. En revanche, la précipitation des carbonates est meilleure dans le cas du cadmium et du plomb [13].

### I.2.2. Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution en remplacement d'un métal ayant un potentiel moins élevé.

Les métaux concernés par ce procédé sont : Ag, Au, Pd, As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres [13].

### I.2.3. Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification

de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées [13].

#### I.2.4. Electrolyse, Electrodeposition et Electrocoagulation

L'électrolyse permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire par transfert de phase entre la solution et la cathode solide. Cette méthode s'emploie surtout pour le traitement d'eaux à fortes teneurs de métaux (plusieurs  $\text{g.l}^{-1}$ ) [13].

L'électrodeposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière, métallurgique, de transformation des métaux (déchets de placage et finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ ou la récupération des métaux en solution. Plusieurs métaux présents dans les effluents tels que l'argent, l'or, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'étain et le zinc peuvent être récupérés par électrodeposition utilisant des anodes insolubles. En règle générale, l'électrodeposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique. Lorsque l'effluent à épurer contient moins d'un pour cent, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrodes à grande surface, d'électrodes rotatives, d'électrodes à lit fluidisé et d'autres améliorations dans la géométrie des électrodes pour améliorer la cinétique de déposition [13].

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn). En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tanins et les colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques ; par suite de leur neutralisation par des ions de charges opposées du système d'électrocoagulation, il se déstabilisent et précipitent sous une forme très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée. Ils existent sur le marché diverses configurations d'électrodes (anodes et cathodes) incluant les plaquettes, les sphères, les cylindres, les grillages et les systèmes tubulaires. Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodeposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm [13].

#### I.2.5. Osmose inverse

Le phénomène d'osmose est responsable du transfert d'un solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée à travers une membrane semi perméable, qui arrête les micropolluants selon leurs dimensions moléculaires et laisse passer la solution épurée [14, 15]. Par application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique, il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée au travers d'une membrane semi-perméable en acétate de cellulose. Cependant, le colmatage des membranes relativement rapide par des matières en suspension et leur coût élevé, limitent l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement.

Toutes les membranes sont sensibles à la chaleur, en effet, elles supportent difficilement une température supérieure à 35°C [16].

#### I.2.6. Electrodialyse

Sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au sens de l'écoulement de l'eau, les anions et les cations tentent de migrer vers l'anode ou la cathode. Ils sont alors pris en sandwich par une série de membranes disposées parallèlement au sens de l'écoulement et semi-perméables soit aux anions soit aux cations. Une succession de zones enrichies (plusieurs dizaines de grammes par litre) et appauvries (quelques ppm) en cations métalliques s'établit alors [14].

#### I.2.7. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des effluents chargés de divers métaux. La séparation se réalise au contact d'une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés, lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitation sélective ou d'échange d'ions laisse entrevoir des perspectives intéressantes [13].

#### I.2.8. Biosorption

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte ou leur dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eau douce) a été étudiée [13].

#### I.2.9. Adsorption

Le procédé d'adsorption qui fera l'objet du paragraphe suivant, consiste à fixer les cations métalliques sur une surface solide par divers mécanismes incluant les interactions électrostatiques.

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solutions aqueuses peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux.

### I.3. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

### I.3.1. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit par les étapes suivantes :

- Première étape:

Transfert des molécules de la couche externe d'hydratation vers la couche interne.

- Deuxième étape:

Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

- Troisième étape:

Diffusion du soluté de la surface extérieure des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration.

- Quatrième étape:

Adsorption dans les micropores.

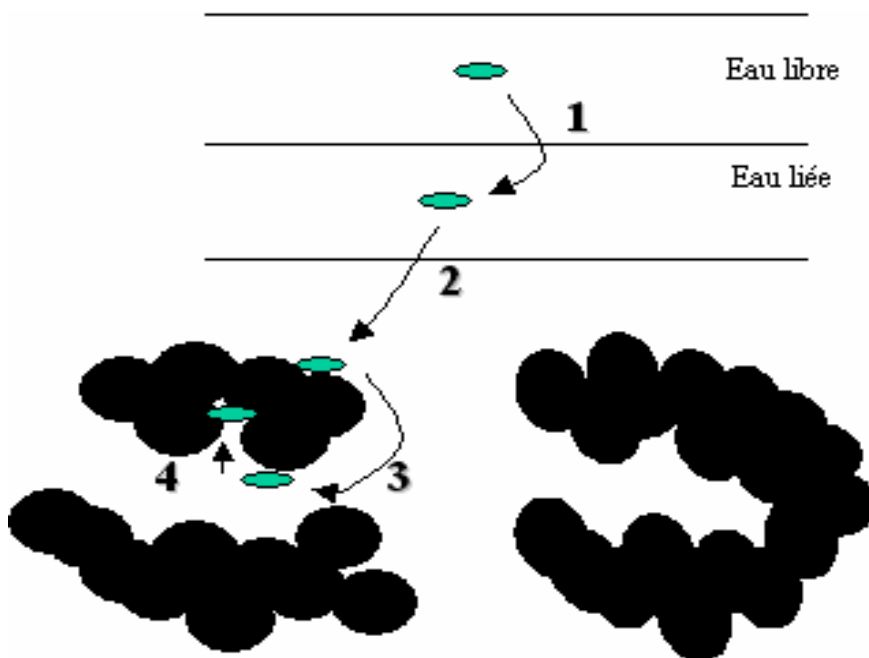


Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption [17]

### I.3.2. Facteurs influençant l'adsorption

Les équilibres d'adsorption dépendent non seulement des paramètres de fonctionnement du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

a – nature de l'adsorbant :

Les caractéristiques des adsorbants jouant un rôle important au cours d'une opération d'adsorption sont : [18]

- surface spécifique qui est liée à la granulométrie et à la porosité,
- distribution de tailles des pores qui joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption,
- réactivité de surface,
- polarité : certains adsorbants présentent une forte polarité électrique, comme le gel de silice ou l'alumine, et adsorbent préférentiellement les corps polaires, d'autres, à faible polarité comme le charbon actif, adsorbent les corps polaires.

b – nature de l'adsorbat :

la polarité, la structure moléculaire, la solubilité, le point d'ébullition, la taille des ions ou molécules peuvent aussi influencer le phénomène d'adsorption.

c – paramètres d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédés tels que : le pH de la solution à traiter, la température, les concentrations de l'adsorbant et du soluté, la vitesse d'agitation et la présence d'autres ions dans la solution.

### I.3.3. Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et l'adsorption chimique ou chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques.

#### 1. Adsorption physique

Elle se traduit par la condensation de molécules à la surface d'un solide. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessibles aux molécules adsorbées [19, 20].

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ces forces mises en jeu se résument en :

- Les forces de dispersion de London qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

- Les forces polaires résultant de la présence de champs électrique dans les micropores. On distingue :
  - forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents.
  - forces d'interaction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une autre molécule possédant un dipôle induit par le précédent.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'adsorption physique se fait de manière instantanée, même aux températures les plus basses. La vitesse d'adsorption étant très rapide, ce type de procédé ne nécessite donc pas d'énergie d'activation.

## 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des forces de nature chimique, responsables des liaisons qui peuvent avoir lieu entre les atomes superficiels du solide et les atomes ou molécules adsorbés (liaisons covalentes ou ionique). Elle peut être instantanée; dans beaucoup de systèmes elle requiert une énergie d'activation. Le tableau (I.1) montre les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1. Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique [18]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Forces de Van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal / mole	10 à 25 Kcal / mole
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

### I.3.4. Isothermes d'adsorption

#### I.3.4.1. Types d'isothermes d'adsorption

L'isotherme représente la quantité de l'adsorbat fixé, à température constante, par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle du soluté en solution. BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types [18, 20].

##### 1. Isotherme de type I

Ce type d'isotherme est relatif à une formation d'une couche monomoléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

## 2. Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieur à 500 Å. Elle correspond en général à l'adsorption multicouche. Les polycouches apparaissent une fois que la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes de type I et II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Le point d'inflexion indique le remplissage de la première monocouche adsorbée.

## 3. Isotherme de type III

Relativement rare, cette isotherme indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

## 4. Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces dernières. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

## 5. Isotherme de type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formée.

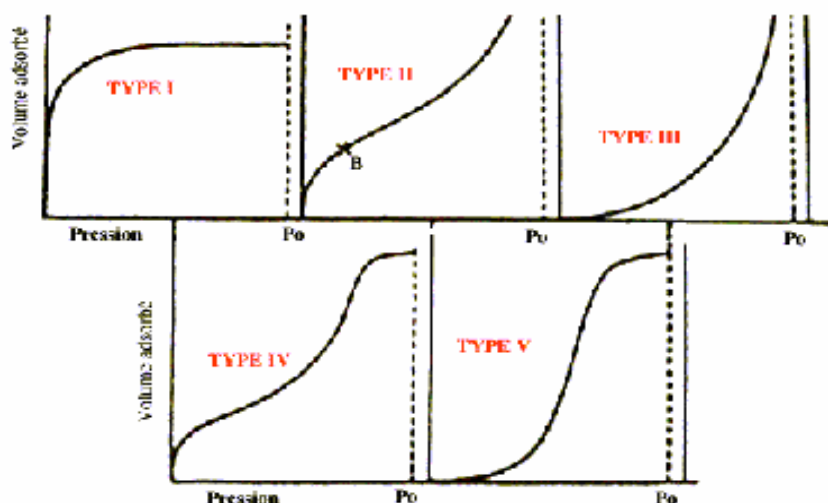


Figure I.2: Différents types d'isothermes d'adsorption [20]

### I.3.4.2. Modèles de l'équilibre d'adsorption

Afin de déterminer la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de l'élément que l'on souhaite éliminer, diverses équations décrivant les isothermes d'adsorption ont été proposées. Dans ce paragraphe, nous développerons les équations les plus largement utilisées pour décrire l'adsorption des métaux, celles de Langmuir et de Freundlich.

#### 1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire basé sur les hypothèses suivantes [18]:

- les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- une seule molécule est adsorbée par site,
- tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle est défini par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (I.1)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration résiduelle de la solution à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$b$  : constante de Langmuir (constante relative à l'énergie d'adsorption) ( $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

La linéarisation de cette équation, donnée par la relation (I.2) permet de déduire graphiquement  $q_m$  et  $b$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I.2)$$

#### 2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich, strictement empirique permet une représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle. Il tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

La relation de Freundlich est définie par :

$$q_e = K(C_e)^{1/n} \quad (I.3)$$

La linéarisation de cette équation par passage à une échelle logarithmique (équation I.4) donne les constantes de Freundlich  $K$  et  $n$  représentant respectivement la capacité relative d'adsorption et l'intensité de la réaction

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (I.4)$$

### I.3.5. Cinétique d'adsorption

En général, il est admis que le processus dynamique de l'adsorption aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse peut être divisé en trois étapes :

1. le transfert de masse externe ou diffusion extra granulaire, étape impliquant le transfert de l'adsorbant de la phase liquide ou gazeuse à la surface de la particule solide ;
2. le transfert de masse interne ou diffusion intraparticulaire impliquant la pénétration de l'adsorbant dans le système poreux de l'adsorbant ;
3. l'adsorption proprement dite. Cette dernière étape étant considérée extrêmement rapide, on admet que se sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Les deux cas limites de la diffusion ionique ont été schématisés par HELFFERICH cité dans [21] (Figure I.3).

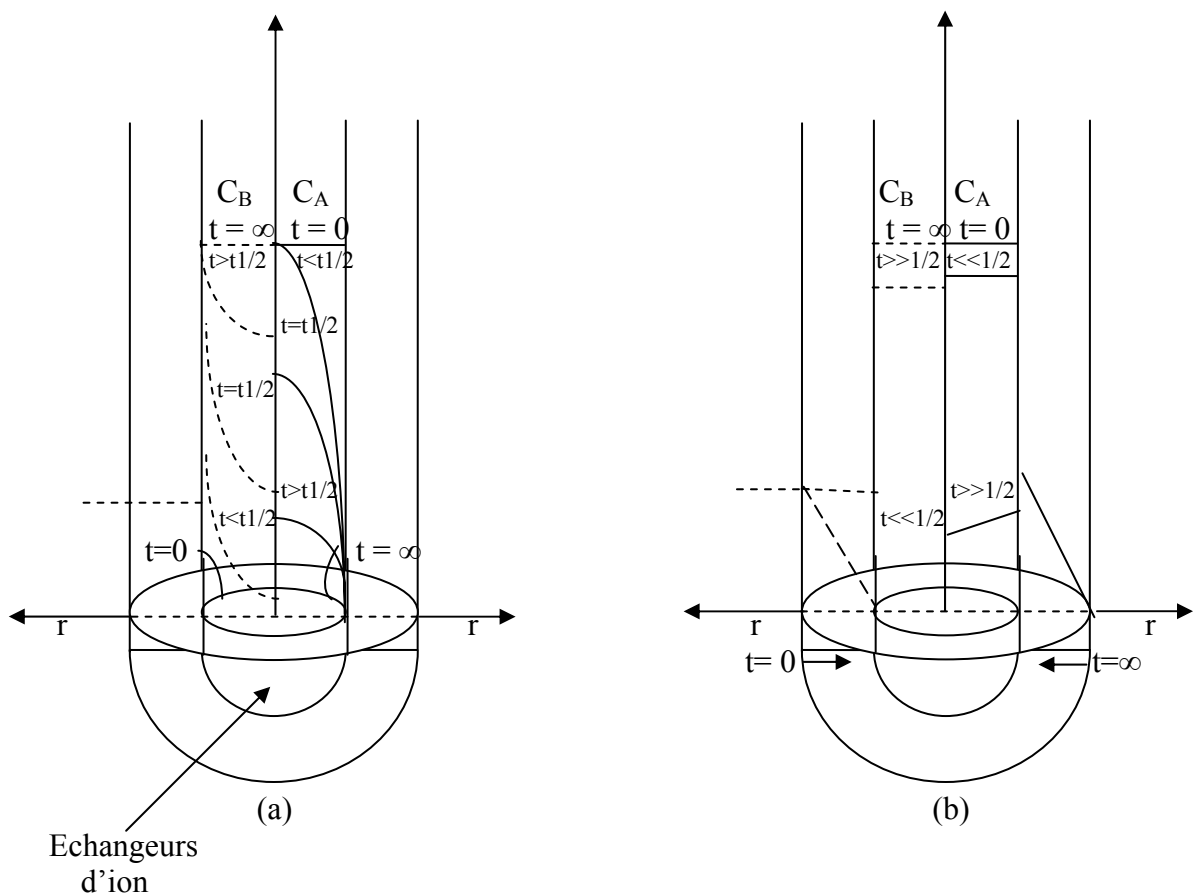


Figure I.3. Cas limites de la diffusion intra particulaires (a) et de la diffusion dans le film (b)

Pour chacune des étapes citées, des relations mathématiques basées sur les lois de Fick ont été établies.

## I.3.5.1. Transfert de matière extragranulaire

Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film liquide peut être négligé ; le transfert externe sera alors limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule solide.

En tenant compte des hypothèses suivantes :

- l'épaisseur de la couche limite est constante
- le gradient de concentration est constant et, est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide- solide, Spahn et Schlunder [22] ont établi l'expression mathématique (I.5) décrivant le transfert de matière à travers le film liquide.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta S(C - C_s) \quad (I.5)$$

Avec :  $S = \frac{6 m}{d_p \rho_{app}}$

$C$  : concentration de la solution homogène (mg. l<sup>-1</sup>)

$C_s$  : concentration de la solution à l'interface liquide- solide (mg. l<sup>-1</sup>)

$\beta$  : coefficient de transfert de matière externe (m.s<sup>-1</sup>)

$S$  : surface externe par unité de volume du liquide à traiter (m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>)

$m$  : concentration de l'adsorbant (Kg.m<sup>-3</sup>)

$d_p$  : diamètre moyen de la particule (m)

$\rho_{app}$ : masse volumique apparente de l'adsorbant (Kg.m<sup>-3</sup>)

En première approximation, on peut supposer que lorsque  $t \rightarrow 0$ ,  $C_s \rightarrow 0$ , la relation (I.5) se réduit alors à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta S C \quad (I.6)$$

On obtient après séparation de variables et intégration l'expression :

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = -\beta S t \quad (I.7)$$

Le coefficient  $\beta$  est déduit de la pente de la droite représentant  $\text{Ln} (C/C_0)$  en fonction du temps à  $t \rightarrow 0$ .

## I.3.5.2. Diffusion intragranulaire

La cinétique de pénétration d'un liquide (ou d'un gaz) dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'études [23, 24] où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte.

Une solution simplifiée du problème consiste à considérer les particules de l'adsorbant comme des sphères dans lesquelles le liquide (ou le gaz) diffuse selon les lois classiques de Fick :

$$J = - D \text{ grad } C \quad (\text{I.8})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } J \quad (\text{I.9})$$

La combinaison de ces équations et son application au cas d'une particule sphérique de rayon  $r$ , considérée en coordonnées polaires, conduit à l'expression :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (\text{I.10})$$

$C$  représente la concentration de l'espèce qui diffuse à l'intérieur de la sphère au temps  $t$ . La diffusion étant Fickienne (diffusivité constante), l'équation différentielle du transfert de matière au sein de la particule solide devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (\text{I.11})$$

Sa résolution donne une fonction  $C(t, r)$  donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{r,t} - C_i}{C_0 - C_i} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} (-1)^n \cdot \exp \left[ -\frac{n^2 \pi^2}{r^2} D t \right] \quad (\text{I.12})$$

La quantité totale de substance ayant diffusé à travers la sphère au temps  $t$ , est :

$$\frac{q_e - q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ -\frac{n^2 \pi^2}{r^2} D t \right] \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg. g<sup>-1</sup>)

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>)

$D$  : coefficient de diffusion intraparticulaire (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$r$  : rayon de la particule solide (m)

$t$  : temps (min)

La relation (I.13), peu facile à l'emploi, est en général utilisée pour les temps longs sous une forme simplifiée [25]:

$$\frac{q_e - q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp \left( -\frac{\pi^2}{r^2} D t \right) \quad (\text{I.14})$$

Ou encore,

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{D \pi^2}{r^2} t \quad (\text{I.15})$$

Le coefficient de diffusion ( $D$ ) est déduit de la pente de la droite représentant  $\ln [(q_e - q_t)/q_e]$  en fonction du temps.

Pour les temps courts, on applique la relation (I.16) [25, 26] :

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{r} \left( \frac{D t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

En portant la fraction réduite  $q_t/q_e$  en fonction de la racine carrée de  $t$ , on obtient pour les faibles valeurs de  $t$ , une droite dont la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D$ .

### I.3.5.3. Réaction d'adsorption

La dernière étape est la réaction d'adsorption. Elle implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide.

Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). Par ailleurs elle est régie par :

- le régime de turbulence
- la concentration de la solution
- la quantité et les caractéristiques (porosité et surface spécifique) de l'adsorbant
- le nombre de sites actifs disponibles

Lagergren cité par Panday [3] a proposé, pour une cinétique du premier ordre, l'équation suivante

$$\log \left[ \frac{q_e - q_t}{q_e} \right] = - \frac{K_1}{2,3} t \quad (\text{I.17})$$

Avec

$q_e$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à un instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : constante de vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )

La constante de vitesse  $K_1$  est déduite de la pente de la droite représentant  $\log [(q_e - q_t)/q_e]$  en fonction du temps.

Pour les réactions du second ordre, une équation a été suggérée par Quek et coll. (1998) [4, 27, 28] comme étant la plus appropriée pour décrire un plus large ensemble de résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique. Cette équation se résume à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.18})$$

Où :  $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

La constante de vitesse  $K_2$  est déterminée graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite ( $t/q_t$ ) en fonction de  $t$ .

## I.4. REVUE SUR L'ADSORPTION DES METAUX

### I.4.1. Travaux antérieurs relatifs à l'adsorption du plomb

Dans ce sous- paragraphe nous présenterons la synthèse des principales études réalisées sur l'élimination du plomb par adsorption sur des supports de diverses origines.

Les recherches de **Ho et Mckay** [1] montrent que la capacité d'adsorption de pb(II) sur la tourbe diminue avec l'augmentation de la température et que l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption est très faible. La cinétique d'adsorption de Pb sur la tourbe est d'ordre 1.

**Blais et Salvano** [7] ont comparé l'efficacité de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb extrait par lessivage basique de chaux usées. Les tests d'adsorption effectués sur des lixiviats de chaux de concentration de 108 mg/l et des concentrations d'adsorbants de 20 g/l ont montré que les écorces de cèdre, les écorces de pin gris , les écailles de cacao ainsi que la tourbe de sphaigne sont des adsorbants efficaces. Les écailles d'arachides se sont avérées moins efficaces que les autres adsorbants testés. Les pourcentages d'élimination sont respectivement 98,1% ; 99,2% ; 99,2% ; 96,5% et 83,8%.

**Rachakornkij et Ruangchuay** [29] ont étudié les capacités d'adsorption du plomb sur la bagasse et les cendres volantes de celles ci. La bagasse a été traitée dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M, alors que les cendres de bagasse n'ont subi aucun traitement. Les résultats de l'adsorption conduite en batch montrent que les capacités maximales d'adsorption sont égales à 95,5 et 99%, respectivement ; tous les essais ont été réalisés à pH 6, avec un temps de contact égal à 3 minutes et une concentration de 5 et 20 mg/l pour la bagasse et les cendres de bagasse, respectivement. La concentration des deux adsorbants a été fixée à 5 g/l. l'étude de l'équilibre d'adsorption indique que le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs à cette étude.

**Ho et Coll.** [30] ont utilisé la fougère pour l'élimination des métaux lourds, tels que Zn(II), Cu(II) et Pb(II) des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux sont bien décrits par l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Redlich- Peterson. Les capacités maximales d'adsorption des ions métalliques sont égales à 7,58 mg/g pour Zn, 10,6 mg/g pour Cu et 39,8 mg/g pour Pb(II).

De leur part, **Abdel-Halim et coll.** [31] ont examiné la possibilité d'élimination du plomb sur divers supports adsorbants. Cette étude montre que la capacité d'adsorption s'intensifie avec l'augmentation du pH et que les cinétiques d'adsorption sont rapides ; des temps d'équilibre de 15, 30 et 120 min ont été notés pour la poudre d'os, le charbon actif élaboré au laboratoire et le charbon commercial, respectivement. Le pourcentage d'élimination du plomb obtenu à pH 4 et un temps de contact égal à 3 h, est de 100% pour la poudre d'os, 90% pour le charbon actif préparé et 50% pour le charbon commercial. Avec la céramique, aucune élimination du plomb n'a été observée.

**Meunier et Araulandie** [32] ont évalué les effets de différents paramètres (concentration de  $Pb^{+2}$ , pH, concentration de Ca, Mg, Na, K) sur l'adsorption de plomb par des écailles de cacao. Par ailleurs, ils ont étudié les mécanismes d'enlèvement dans des conditions très acides. Tous les essais d'adsorption ont été effectués en batch en présence de 15 g/l des écailles de cacao.

Ils constatent que les concentrations élevées de calcium et de magnésium en solution induisent une diminution significative du pourcentage d'enlèvement de plomb par les écailles de cacao. Par contre les concentrations élevées en potassium et sodium n'affectent pas l'élimination de plomb par cet adsorbant.

Ils concluent que l'adsorption de plomb par les écailles de cacao est régie par les réactions d'échange ionique des ions  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{H}^+$ . Ils montrent que les groupes fonctionnels carboxyliques et d'amine jouent un rôle dominant dans le processus d'adsorption.

**Meunier et Haberman** [33] se sont intéressés à la régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les solutions acides.

Des tests d'éluion menés à différentes concentrations d'acide chlorhydrique ont montré qu'une proportion élevée de plomb fixé sur les écailles de cacao peut être éluee en utilisant un temps de contact, de l'ordre de 10 min, dans une solution d'acide dilué (0,5-1M).

Des essais de cycles répétés d'adsorption et d'éluion ont montré que les écailles de cacao peuvent être réutilisées à plusieurs reprises.

Les travaux de **Gharaibeh et Coll.** [34] ont porté sur l'adsorption du plomb et du zinc sur les résidus de transformation d'olives. L'adsorption est conduite en batch et des capacités d'adsorption de 5,4 mg/g pour Zn et 21,56 pour Pb ont été obtenues.

Une autre étude menée par **Rivera-Utrilla et coll.** [35] qui ont utilisé 10 g/l de charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive pour extraire le plomb d'une solution aqueuse, de concentration  $10^{-6}$  M, à pH 6. Le temps d'équilibre est de 48 heures. Ils concluent que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH, et atteint un maximum de 98% à pH 3.

L'effet de la salinité a été également étudié avec des concentrations de chlorure de sodium variant de  $10 \text{ mg.cm}^{-3}$  à  $100 \text{ mg.cm}^{-3}$ , quand la concentration de NaCl augmente le pourcentage d'adsorption diminue et atteint une valeur de 1% pour une concentration de  $100 \text{ mg.cm}^{-3}$ .

**Adeyinka et Aadeyiga** [36] ont mené une étude sur l'élimination des ions  $\text{pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  et  $\text{Ni}^{+2}$  sur des résidus d'arbre. En présence de 2g d'adsorbant dans 200ml de solution de concentration 50 mg/l en ions métalliques à pH 5, le taux d'élimination est de 96% pour le plomb, 61,7% pour le nickel et 71,3% pour le zinc.

**V.K.Gupta et M.Gupta** [37] ont développé un procédé d'élimination de plomb et de chrome de solutions aqueuses par de la boue rouge (résidus de l'industrie aluminium). Cette boue a été traitée avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  puis activée à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h.

Le maximum d'adsorption de plomb est obtenu à pH 4, le temps d'équilibre est égal à 48 heures. La capacité d'adsorption diminue lorsque la température augmente.

La présence d'autres ions  $\text{Na}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  et  $\text{Cd}^{+2}$  diminue le pourcentage d'adsorption du plomb. La régénération de la boue est possible, un pourcentage de désorption de plomb de 89% a été obtenu par une solution de  $\text{HNO}_3$  à 1%.

**Jain et Ram** [38] ont observé dans une étude relative à l'adsorption de plomb et de zinc sur des sédiments de la rivière Kali, un temps d'équilibre de 45min pour les deux métaux, le pH a été fixé à 5, la concentration de l'adsorbant à 5 g/l et celle de l'adsorbat à 10mg/l. Ils ont examiné l'influence des paramètres opératoires (Concentration initiale, pH, masse d'adsorbant, granulométrie) le maximum d'adsorption noté à pH 6 correspond à 0,53 mg/g pour le plomb et 0,206 mg/g pour le zinc. Les isothermes de Freundlich et Langmuir

appliquées aux résultats expérimentaux donnent les capacités maximales d'adsorption de 0,613 mg/g pour le plomb et 0,384 mg/g pour le zinc.

**Naseem et Tahir** [39] ont étudié l'élimination du plomb des solutions aqueuses acides en utilisant la bentonite comme adsorbant.

Les essais ont été réalisés avec des concentrations en plomb et en adsorbant égales à 100 mg/l et 5 g/l respectivement. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes pour un pH de 3,4. Le pourcentage d'élimination obtenu est de 98%. L'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température. La capacité maximale d'adsorption déterminée à partir du modèle de Langmuir est de 52,63 mg/g.

#### **I.4 .2. Travaux relatifs à l'adsorption des métaux par les déchets forestiers**

Depuis quelques années, les résidus de transformation du bois tels que les écorces et la sciure de bois ont été largement étudiés pour leur capacité de fixer les métaux présents dans les effluents industriels.

Nous avons jugé important de grouper dans les tableaux I.2 et I.3, les résultats des travaux menés par différents auteurs sur l'adsorption des métaux par la sciure et les écorces de bois.

Tableau I.1: Travaux relatifs à l'adsorption des ions métalliques par la sciure de bois  
(C<sub>0</sub>=concentration initiale en métal, pH<sub>i</sub>= pH initial, n.p = non précisé)

Métal	sciure	Modification ou traitement	Taille (mm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	pH <sub>i</sub>	Température °C	Rapport Masse/volume g/l	Temps d'équilibre (heures)	Capacité mg/g	Références
Cu <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup>	Mélange de conifères	Greffage de la cellulose avec l'imino-diacétate de Sodium	n.p	10-250	4 7 4	n.p	1,5	1	20,49 23,24 44,96	Chan et al (1992) [40]
Pb <sup>+2</sup>	Tilleul ( <i>Tilia americana</i> )	/ Réticulation au formaldéhyde	n.p	0-1600	3,5	n.p	n.p	n.p	12	Holan et Volesky (1995) [11]
Pb <sup>+2</sup>	Epicéa ( <i>picéa engelmaii</i> )	/							15	
Pb <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup>		phosphorylation							224 56 26	
Pb <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup>		Réticulation au formaldéhyde+ carboxyméthylation							179,23 39,16 13,40	
Pb <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup>		Oxydation par NaIO <sub>4</sub> puis NaClO <sub>2</sub>							222,74 28,28 14,49	
Cu <sup>+2</sup>		Manguier ( <i>Mangifera indica</i> )							/	

Tableau I.1 (suite)

Métal	sciure	Modification ou traitement	Taille (mm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	pH <sub>i</sub>	Température °C	Rapport Masse/volume g/l	Temps d'équilibre (heures)	Capacité mg/g	Références
Cu <sup>+2</sup>	Sapin ( <i>Abies magnifica</i> )	/	< 2	0-600	5,5	27	60	24	7,1	Bryant et al. (1992) [11]
Cu <sup>+2</sup>	<i>Bassia Latifola</i>	/	0,499	50	7,3	20	5	n.p	4,4	Vaishya et Prasad (1991) [11]
Cu <sup>+2</sup>	<i>Bassia Latifola</i>	/		250	4,5	n.p	20		46,8 62,3	Shukla et Sakhardande (1990) [11]
Cu <sup>+2</sup>	<i>Epicia (picia abies)</i>	/	0,1-0,2	100-10000	n.p	20	20	15min	2,4 - 3,9 1,6 - 3,9 4,7 - 106  1,6 - 7,6	Marchetti et al. (1996) [40]
		NaHCO <sub>3</sub> Greffage d'anhydride d'acide succinique								
		Greffage d'anhydride d'acide succinique puis NaHCO <sub>3</sub>								

Tableau I.1 (suite)

Métal	sciure	Modification ou traitement	Taille (mm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	pH <sub>i</sub>	Température °C	Rapport Masse/volume g/l	Temps d'équilibre (heures)	Capacité mg/g	Références
Cu <sup>+2</sup>	Mélange épicéa ( <i>picéa.abies</i> ) hêtre ( <i>fagus sylvatica</i> )	/ Greffage d'anhydride d'acide succinique puis NaHCO <sub>3</sub>	<0,134	100 - 10000	n.p	20	20	15min	2,4 - 4,6 4,8- 40,9	Marchetti et al. (2000) [11]
Pb <sup>+2</sup>	Hévéa ( <i>Hévéa braziliensis</i> )	Greffage avec N,N-méthylènebiosacryl amide+acrylamide	0,063 - 0,180	10 - 1000	n.p	n.p	2	n.p	4,9- 335,6	Raji et anirudhan (1996) [11]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Hg <sup>+2</sup> Mg <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	<i>Pinus desiflora et de fagas crenata</i>	Traitement au polyéthylénimine	180- 425	0,01 mol/l	6	n.p	n.p	96	73,1 69,9 461,4 4,9 55,8 60,1	Morita et al. (1987) [11]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Epicia	/	< 0,5	100	4	20	27,5	6	2,7 4,2 2,71 5,05 2,41	Marin et Ayele (2001) [41]
Cr <sup>VI</sup>	<i>Abies magnifica</i>	/	< 2		4	27	60	n.p	10,1	Bryant et al. (1998) [11]
Cr <sup>VI</sup>	<i>Mangifera indica</i>	Traitement aux phosphates (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	< 250	40	2	30		n.p	10	Ajmal et al. (1996) [11]

Tableau I.2 : Travaux relatifs à l'adsorption des ions métalliques par les écorces de bois  
(C<sub>0</sub>=concentration initiale en métal, pH<sub>i</sub>= pH initial, n.p = non précisé)

Métal	écorce	Modification ou traitement	Taille (mm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	pH <sub>i</sub>	Température °C	Rapport Masse/volume g/l	Temps D'équilibre (heures)	Capacité mg/g	Références
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	<i>Alnus ruba</i> <i>Prunus serotina</i> <i>Abies amabilis</i> <i>Pinus contorta</i>	/	n.p	56 31,5 85 55 31,9	n.p	n.p	10	n.p	2,7-5,3 1,35-2,83 7,1-8,4 0,7-3,75 1,1-2,8	Randall (1997) [11]
Cd <sup>+2</sup>	<i>Pinus sylvestris</i>	/	n.p	1070	n.p	n.p	10	n.p	47	Gaballah et al. (1994) [11]
Cu <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup>	Pin	/	n.p	100-400	4	n.p	9,2	24	6,38-15,6 8,12-17,7 3,8-13,8 10,3-28,59	Al-Ashen et Duvnjak (1997) [40]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Peuplier ( <i>Populus alba</i> )	/	0,18-0,4	112,4 63,5 65,4	n.p	30	n.p	24	15,64	Aoyama et al. (1993) [40]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Chêne ( <i>Quercus erispula</i> )	/							8,29	
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Hêtre ( <i>Fagus erenata</i> )	/							8,05	
									13,56	
									6,38	
									7,38	
									13,25	
									6,38	
									7,38	

Tableau I.2 (suite)

Métal	écorce	Modification ou traitement	Taille (mm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	pH <sub>i</sub>	Température °C	Rapport Masse/volume g/l	Temps D'équilibre (heures)	Capacité mg/g	Références
Cu <sup>+2</sup>	Mélange (chêne - Pin - épicéa)	Traitement à l'acide (HCl)	<1	100 1000	3,5	15	20	2	4,44 21,6	Gaballah et al. (1997) [11]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Epicéa ( <i>Picea jezoensis</i> )	/	0,18 - 0,4	n.p	n.p	30	5	24	13,56 7,40 8,39	Seki et al. (1997) [40]
Cd <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>		NaOH 1%							4,89 1,2 2,49	
Pb <sup>+2</sup>	Pin ( <i>Pinus pinaster</i> )	/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COOH HNO <sub>3</sub>	0,85 - 1,7	n.p	5	20	30	16	6,19 30,35 17,8 8,54 28,28	Teles de Vasconcelos et Gonzalles Beca (1997) [40]
Cd <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup>	Pin ( <i>Pinus pinaster</i> )	/	0,3-0,6	10-100 104-2072	4,8 5	20 20	20 10	16 4	0,5- 8,67 9,94- 43,3	Teles de Vasconcelos et Gonzalles Beca (1994) [11]
Pb <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Pin ( <i>Pinus pinaster</i> )	Réticulation au formaldéhyde en milieu acide (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,6-1	16,9 20 20	5,2 5,9 6,1	22	10	3	1,46 1,24 1,20	Vasquez et al. (1994) [40]

## **CHAPITRE II**

### **Caractérisation et traitement chimique des adsorbants**

## CHAPITRE II

### CARACTERISATION ET TRAITEMENT CHIMIQUE DES ADSORBANTS

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé deux adsorbants ; la sciure de bois d'eucalyptus et une argile montmorillonitique connue sous le nom de bentonite provenant du gisement de Maghnia. Ce choix nous a été fixé, essentiellement, par leur disponibilité en Algérie et leur propriété de fixer les ions et molécules.

Les bentonites sont largement utilisées pour leur pouvoir adsorbant qui provient de leur grande surface spécifique et leur tendance à adsorber l'eau dans les sites intraparticulaires [39]. De nombreuses études effectuées sur différents types d'argile ont confirmé leur pouvoir de rétention des métaux. En ce qui concerne la sciure de bois, les recherches répertoriées ont portées principalement sur l'utilisation de bois de sapin rouge, de manga, de tilleul, d'épinette, de pin, de cèdre, de teck, d'akamatsu et de buna [11].

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu les deux adsorbants naturels et leurs caractéristiques. Le deuxième point, comportera l'étude du traitement chimique de la bentonite et de la sciure de bois et la présentation des caractéristiques des deux supports solides activés à l'acide sulfurique.

#### II.1. CARACTERISATION DES ADSORBANTS NATURELS

##### II.1.1. Sciure de bois d'eucalyptus

###### II.1.1.1. Présentation du bois d'eucalyptus

L'eucalyptus appartient à la famille des myrtacées ; près de 600 espèces sont connus dans le monde. Le plus commun de tous, l'eucalyptus Globulus.

Les sciures de bois contiennent de la cellulose qui représente 40 à 45% de la plupart des bois secs (Sjöström et Alén, 1999) cité dans [40], de la lignine, des tanins et des protéines.

###### II.1.1.2. Caractérisation

###### 1. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de la sciure de bois d'eucalyptus sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques de la sciure de bois d'eucalyptus

Diamètre moyen des particules ( $\mu\text{m}$ )	177
Humidité (% massique)	6,17
Densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,405
Densité réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,72
pH	4,8
porosité	0,58
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	5,11

Nous constatons que la sciure de bois a un caractère acide. Elle présente une aire spécifique faible et une porosité importante.

## 2. Composition chimique

L'analyse élémentaire de la sciure de bois a été réalisée à l'aide d'un appareil de fluorescence des rayons X (type SRS3400). La perte au feu, réalisée sur la sciure séchée à 105°C puis calcinée à 1050°C pendant 2 heures, permet d'estimer la proportion de composés organiques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2: Composition chimique de la sciure de bois d'eucalyptus

Eléments	%massique
SiO <sub>2</sub>	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
CaO	0,58
MgO	0,04
MnO	0,041
Na <sub>2</sub> O	<0,03
K <sub>2</sub> O	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,032
SO <sub>3</sub>	0,02
CuO	0,0144
NiO	0,0141
PAF	99,40
Total	100,01

Nous constatons que le calcium représente la proportion majoritaire de la composition de la sciure de bois.

## 3. Analyse structurale

Pour étudier la structure de la sciure de bois d'eucalyptus nous avons eu recours à deux méthodes : la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage.

### a- Analyse par spectroscopie infrarouge

L'étude du spectre infrarouge de la sciure de bois (figure II.1) indique la présence d'une large bande vers 3426,46 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H.

Les pics à 2914,37 et 2847,80 traduisent la présence de liaison C-H et CH<sub>2</sub> de la cellulose. Les pics à 1731,44 -1618,78 et 1511,24 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation du lien C=O et d'élongation asymétrique de la liaison CO des groupes fonctionnels carboxyliques et carboxylates.

Le pic à 666,29 correspond à la liaison C-Cl.

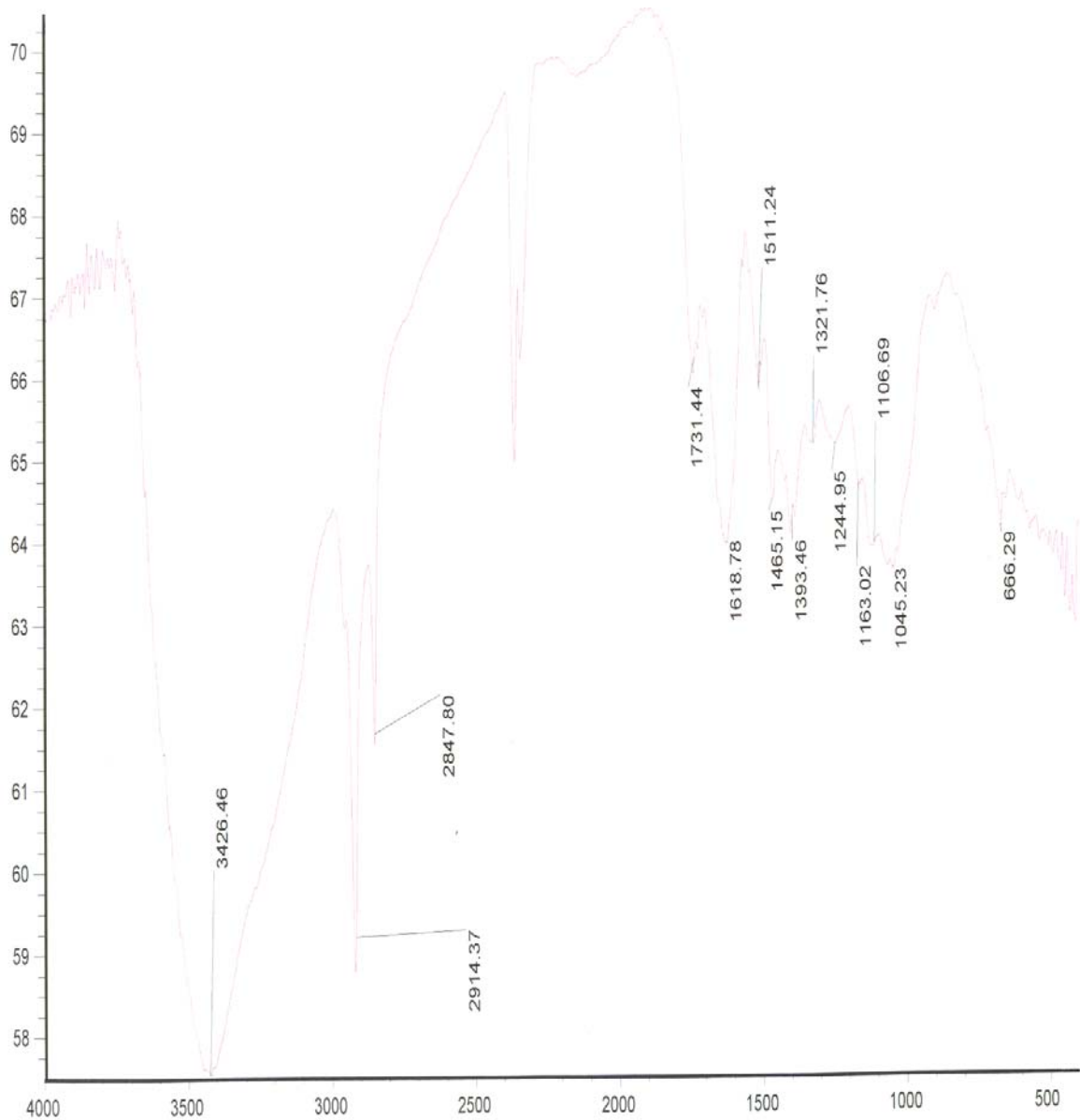


Figure II.1: Spectre infrarouge de la sciure de bois d'eucalyptus

#### b- Analyse par microscope électronique

L'examen par microscope électronique à balayage (type d'appareil JSM-6360) (figure II.2), révèle que la sciure de bois a un aspect cellulaire. Les parois intercellulaires, composées principalement de cellulose et les microfibrilles sont visibles et réparties sur toute la surface du matériau.

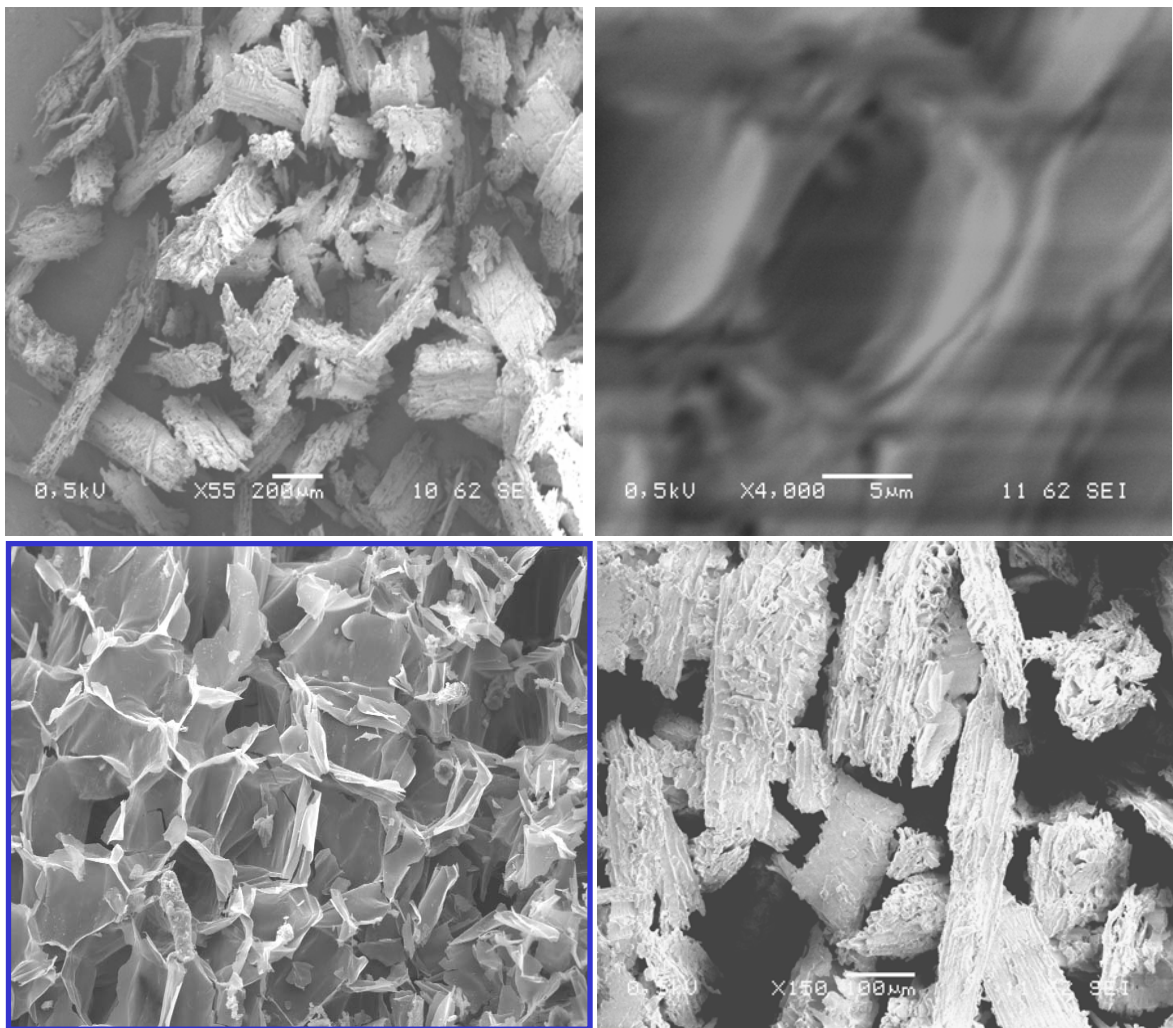


Figure II.2: Visualisation de la sciure de bois d'eucalyptus par microscope électronique à balayage

## II.1.2. Bentonite

### II.1.2.1. Présentation

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite [44]. C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, sa teinte est blanchâtre, grise ou légèrement teintée de bleu. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent dans l'oranie (gisements de Maghnia et de Mostaganem). Cette argile contient plus de 80% de montmorillonite associée à d'autres minéraux argileux comme la kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbonates. La montmorillonite est caractérisée par des feuillets à trois couches : une couche octaédrique (aluminium-magnésium) comprise entre deux couches tétraédriques

(silice-oxygène). Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les octaèdres par contre, ont leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central (figure II.3). Des molécules d'eau orientées, dont le nombre peut varier suivant les conditions hygroscopiques, séparent ces différentes couches [45].

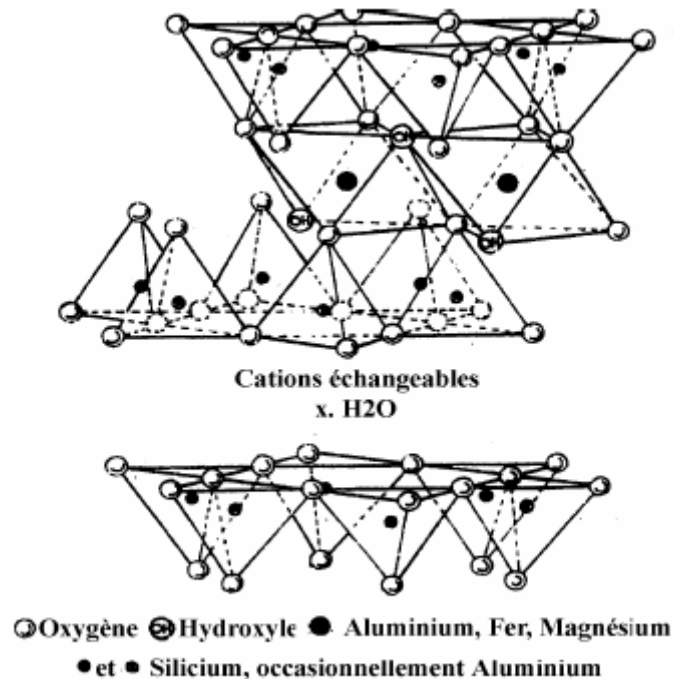


Figure II.3: Structure de la montmorillonite (Grim, 1968) [46]

Il arrive qu'un nombre d'ions  $\text{Al}^{+3}$  de la couche octaédrique soit remplacé par les ions  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+3}$ . Les ions  $\text{Al}^{+3}$  peuvent donc être remplacés partiellement par les ions  $\text{Fe}^{+3}$  sans changement de la structure du feuillet. Par contre, la substitution des ions  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$  aux ions  $\text{Al}^{+3}$  entraîne un déficit de charge positive. L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,...) qui servent de lien entre les feuillets. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

### II.1.2.2. Caractérisation

#### 1. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau II.3 regroupe les caractéristiques physico-chimiques de la bentonite.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Diamètre moyen des particules ( $\mu\text{m}$ )	205
Humidité (%)	12,42
Densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,202
Densité réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,6
pH	8,6
porosité	0,56
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	75,4

Nous remarquons que la bentonite étudiée a un caractère basique. Elle présente une surface spécifique et une porosité importantes.

## 2. Composition chimique

La composition chimique de la bentonite a été déterminée par fluorescence des rayons X. Les résultats obtenus, groupés dans le tableau II.4, montrent que la bentonite étudiée est calcique.

Tableau II.4 : Composition chimique de la bentonite

Elément	%massique
SiO <sub>2</sub>	58,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61
Ca O	9,80
Mg O	2,46
Mn O	0,062
Na <sub>2</sub> O	0,53
K <sub>2</sub> O	0,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22
TiO <sub>2</sub>	0,239
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,065
SO <sub>3</sub>	0,20
ZrO <sub>3</sub>	<0,0010
SrO	0,0432
Rb <sub>2</sub> O	<0,001
PbO	<0,001
ZnO	0,0080
CuO	0,0048
NiO	0,0060
BaO	0,1064
PAF	18,60
Total	100,37

### 3. Analyse structurale

Pour étudier la structure de la bentonite et afin de vérifier son appartenance à la famille des argiles montmorillonitiques, nous avons procédé à l'analyse de l'échantillon d'argile par spectroscopie infrarouge et par diffraction X.

#### a. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Les particularités de la structure de la bentonite, ont été mises en évidence par spectroscopie infrarouge (appareil type MAGNA-IR 560). Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.4.

- Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés

En spectroscopie infrarouge, la calcite se manifeste par des bandes d'absorption à 2980, 2875, 2520, 1800, 875, et 730  $\text{cm}^{-1}$ , dues aux vibrations de valence et de déformation de  $\text{CO}_3^-$  [43]. Sur le spectre obtenu, ces différentes bandes d'absorption apparaissent à 2950, 2530, 2852, 1800, 880 et 730  $\text{cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne le quartz, la bande d'absorption de plus forte intensité de liaison Si-O s'étale entre 900 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques de la silice libre apparaissent à 1320, 1080, 800, 780 et 690  $\text{cm}^{-1}$ .

- Bandes d'absorption de la phase argileuse

#### Groupement OH :

La bande de vibration de valence de la liaison O-H apparaît entre 1600 –1700  $\text{cm}^{-1}$  ; elle correspond à la déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets et aux vibrations de valence des OH liés (eau de constitution). Une bande d'absorption présentant un maximum à 1442  $\text{cm}^{-1}$  correspond également à l'eau de constitution du squelette silicaté.

La bande qui s'étale entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , généralement utilisée pour identifier certains types de minéraux argileux, se manifeste dans le spectre par un massif présentant un épaulement à 3600, ce qui caractérise les montmorillonites (Tarasevich et Ovcharenko) cité par Bendjama [43].

#### Groupement Si-O:

Le spectre enregistré présente une bande d'absorption intense entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande, présentant un maximum à 1084  $\text{cm}^{-1}$ , caractérise les liaisons (Si-O)-Si et (SiO)-Al<sup>VI</sup> (Farmer) cité dans [47]. Une série de bandes caractéristiques des vibrations Si-O est également enregistrée sur le spectre. Ces bandes se manifestent par des pics et des épaulements à 475 ; 550 ; 600 ; 630 et 790  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Région Si- OM<sup>VI</sup> (M=Al, Mg, Fe en position octaédrique)

La présence de Mg<sup>+2</sup> en site octaédrique est mise en évidence par la présence d'un pic à 450  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Région M-OH (M= Al, Mg, Fe en position octaédrique)

Le spectre enregistré, présente une bande avec un maximum à 920  $\text{cm}^{-1}$ . Tarasevich (cité dans [43]), attribue cette bande aux vibrations Al en position octaédrique.

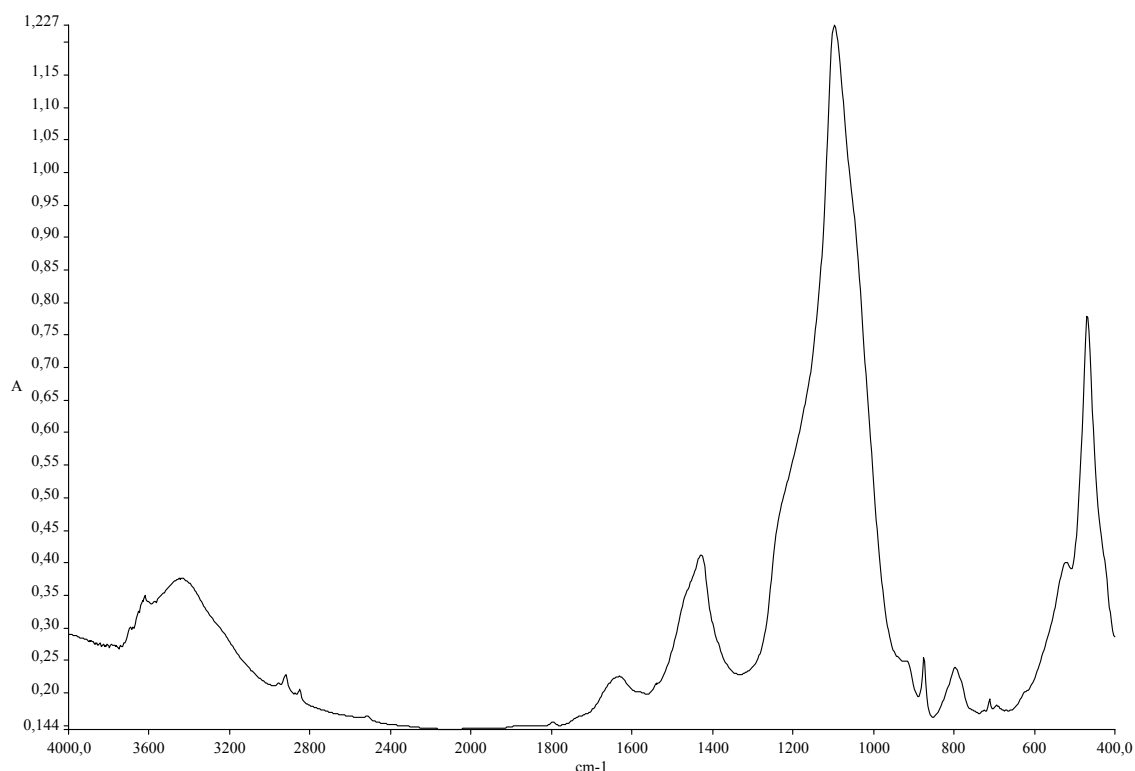


Figure II.4 : Spectre infrarouge de la bentonite naturelle

### b. Analyse par diffraction X

Le diffractogramme obtenu, montre que la montmorillonite est le minéral argileux prédominant. Cette argile est caractérisée par le pic  $2\theta = 62,02$  ( $d = 1,49$ ). Le spectre obtenu révèle également la présence d'une autre argile, l'illite, et d'impuretés cristallines sous forme de quartz et de calcite. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Résultats de l'analyse par diffraction X

Minéraux argileux				Minéraux non argileux			
Montmorillonite		Illite		Quartz		Calcite	
2 $\theta$	d (Å)	2 $\theta$	d (Å)	2 $\theta$	d (Å)	2 $\theta$	d (Å)
62,02	1,49	35,52	2,53	20,96	4,23	29,61	3,01
				23,06	3,85	39,5	2,28
				26,92	3,31		
				47,96	1,89		

### c - Analyse par microscope électronique

L'examen par microscope électronique à balayage (type d'appareil JSM-6360) (figure II.5), révèle que la bentonite a une structure poreuse et alvéolaire.

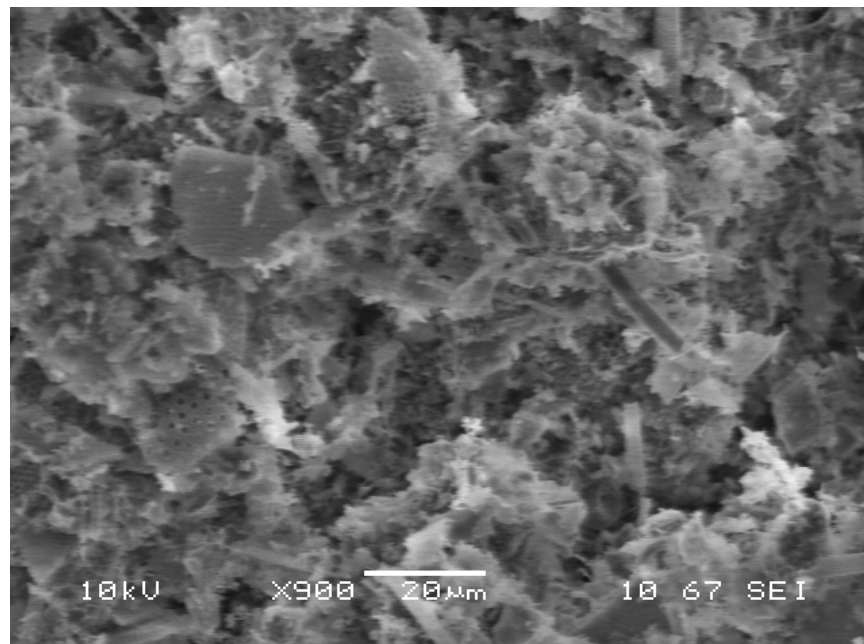


Figure II.5 : Visualisation de la bentonite par microscope électronique à balayage

L'analyse par microscope électronique nous a permis de déterminer la composition chimique de la bentonite, donnée par la figure II.6. Cette analyse confirme que cette argile est calcique.

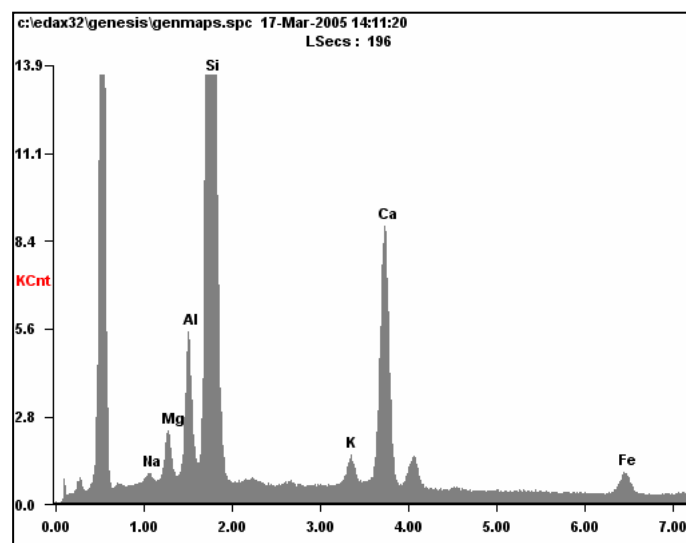


Figure II.6. Composition chimique de la bentonite

## II.2. CARACTERISATION DES ADSORBANTS TRAITES

### II.2.1. Traitement chimique

En général un traitement chimique des adsorbants de diverses origines se traduit par l'apparition de nouveaux sites superficiels et par le développement de la porosité et de la surface spécifique. Certaines études ont montré l'efficacité de ce type de traitement sur différentes argiles. Bendjama [43] a montré que le traitement de la bentonite par  $H_2SO_4$  à 20% pendant 6 heures, améliore la capacité de cette argile à adsorber le mercure. Kaouah [47], a signalé l'augmentation du rendement d'élimination des molécules organiques par la Kaolinite traitée par le même acide.

Nous avons donc tenté d'améliorer la capacité des deux adsorbants choisis de fixer les ions Pb (II) en leur faisant subir un traitement à l'acide sulfurique.

#### II.2.1.1. Description du dispositif et de la méthodologie de l'activation chimique

Dans un ballon agité de 500ml, muni d'un réfrigérant afin d'éviter une variation sensible de la concentration de l'acide, on introduit 10 g d'échantillon d'adsorbant préalablement séché et la solution d'acide sulfurique dont la gamme de concentration varie de 5 à 20 % massique. Le mélange est placé dans un bain marie dont la température est maintenue à  $100 \pm 2^\circ C$ . Les adsorbants traités, sont filtrés, lavés jusqu'à disparition totale des ions sulfates, puis séchés à l'étuve.

Le schéma du dispositif expérimental d'activation chimique est représenté sur la figure II.7.

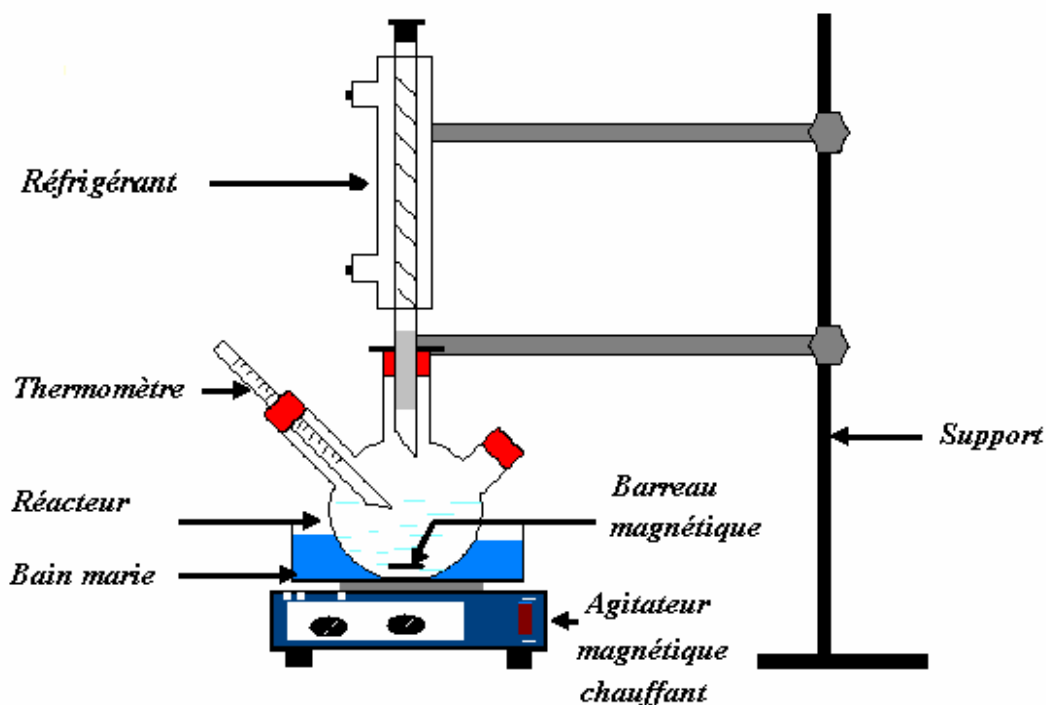


Figure II.7: dispositif expérimental d'activation

## II.2.2. Caractérisation des adsorbants traités

### II.2.2.1. Sciure de bois traitée

#### 1. Analyse par infrarouge

L'examen du spectre infrarouge de la sciure de bois activée à l'acide sulfurique, représenté par la figure II.8, montre une augmentation de l'intensité du pic 3426  $\text{A}^\circ$  correspondant à la liaison O-H, qui met en évidence une proportion de liaison hydrogène plus importante. Nous remarquons aussi l'augmentation des intensités des pics correspondant aux liaisons C-H, C-H<sub>2</sub>, C-H<sub>3</sub>, les liaisons C=O d'acide carboxylique et les liaisons COO d'acide carboxylate.

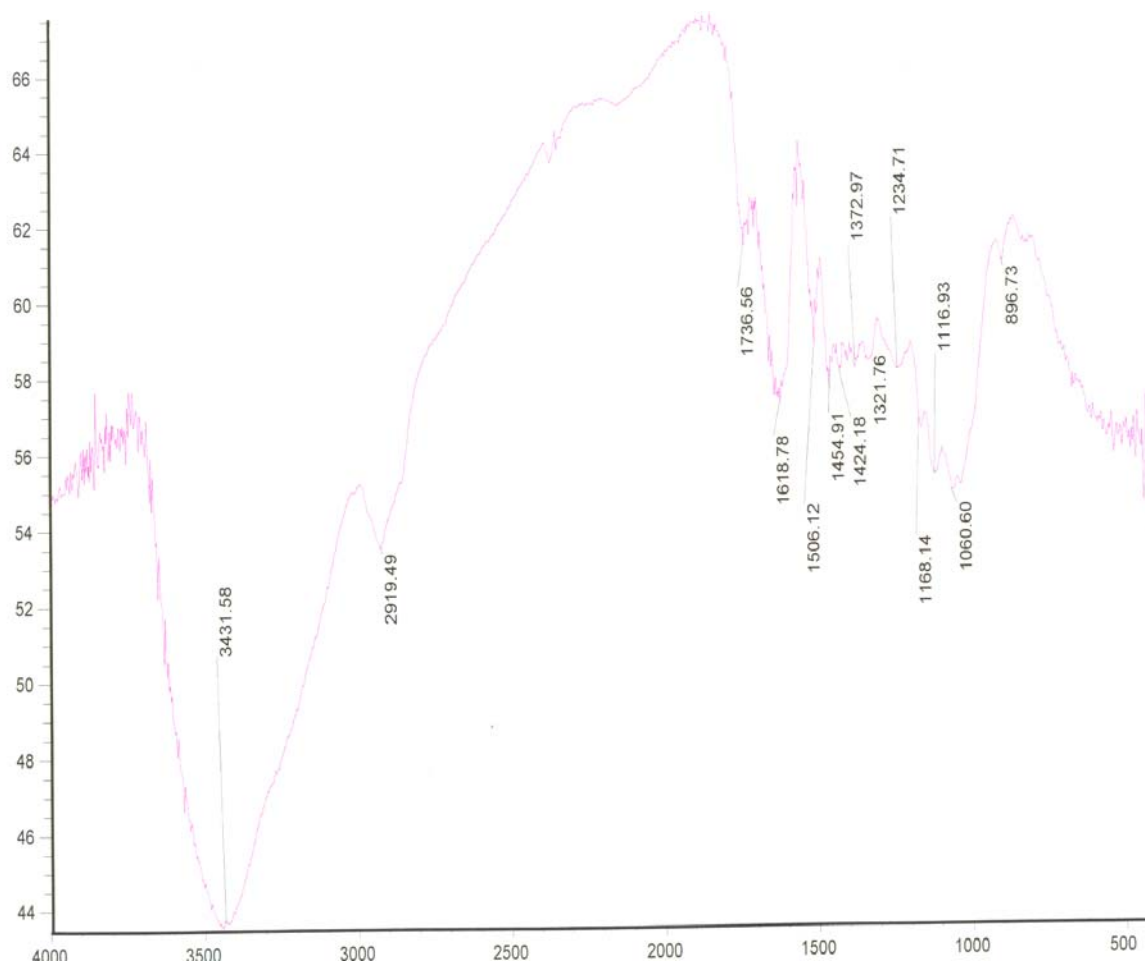


Figure II.8 : Spectre infrarouge de la sciure de bois traitée à l'acide sulfurique à 5%

#### 2. Analyse BET

L'échantillon de sciure de bois activée à l'acide sulfurique à 5% présente une aire spécifique de 4,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Nous constatons qu'après activation, la surface spécifique

a diminué. Ce phénomène peut être attribué à une destruction partielle de la structure du bois et par conséquent à une diminution de sa porosité.

### 3. Analyse par fluorescence des rayons X

Le tableau II.6 regroupe la composition des échantillons de sciure de bois avant et après traitement à l'acide sulfurique à 5% pendant 1 heure.

Tableau II.6 : Composition de la sciure de bois traitée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5%, temps de traitement : 1 heure

Eléments	%massique	
	Sciure de bois naturelle	Sciure de bois traitée
SiO <sub>2</sub>	0,12	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,15
CaO	0,58	0,06
MgO	0,04	-
MnO	0,041	0,048
Na <sub>2</sub> O	<0,03	-
K <sub>2</sub> O	0,15	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,032	-
SO <sub>3</sub>	0,02	0,16
CuO	0,0144	0,0119
NiO	0,0141	0,009
PAF	99,40	99,24
Total	100,01	100,02

Nous remarquons une diminution des ions Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> et un départ très important de Ca<sup>+2</sup>, comme le montre la figure II.9. On peut admettre que le départ de ces ions est le résultat d'une simple réaction de substitution de ces cations par les protons. D'autre part, nous constatons la présence d'une quantité importante de soufre fixé. En effet le pourcentage de cet élément passe de 0,02% (avant traitement) à 0,16% (après traitement) (figure II.10).

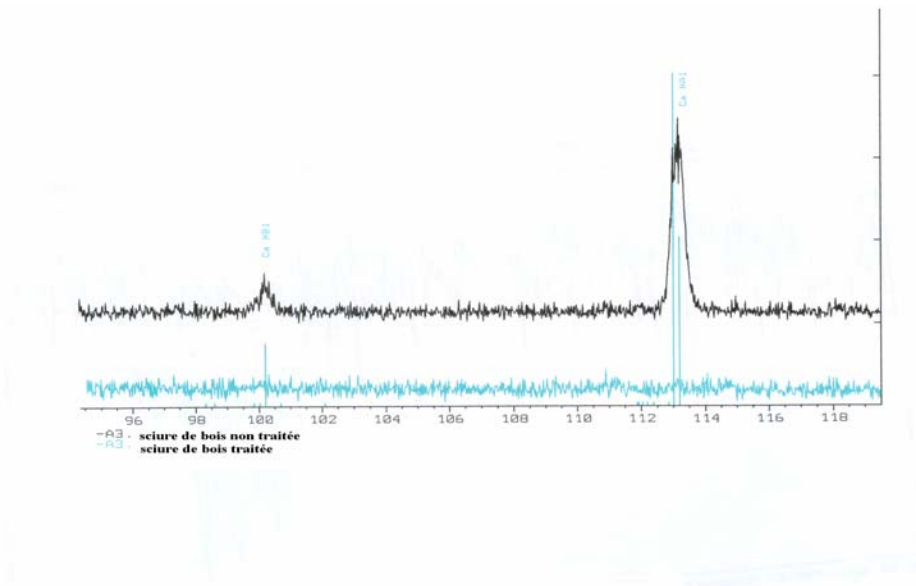


Figure II.9: Spectres de fluorescence des rayons X de la sciure de bois avant et après traitement à l'acide sulfurique

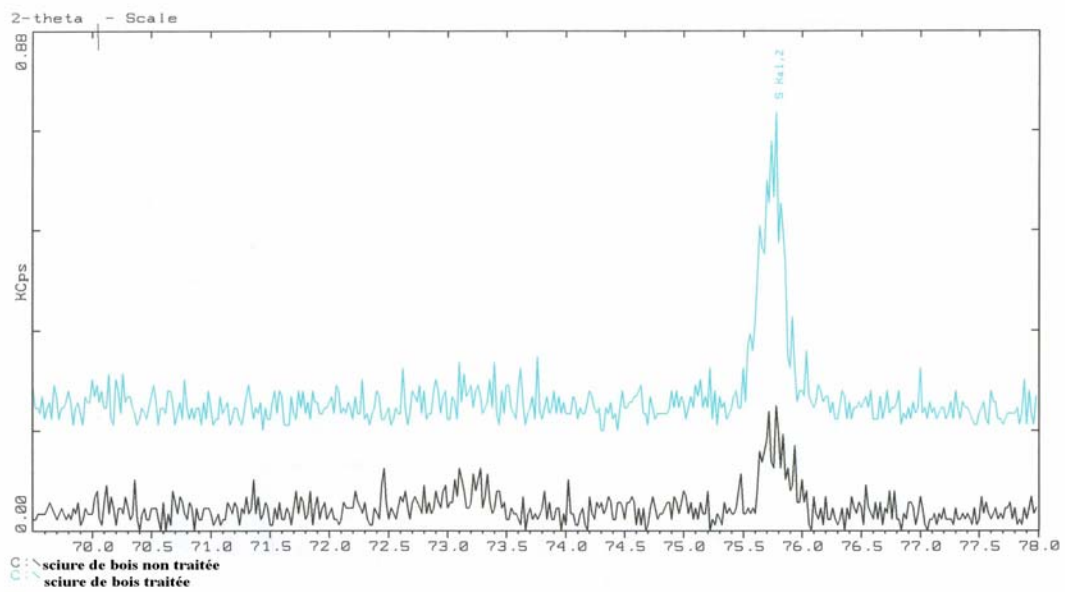


Figure II.10: Spectres de fluorescence des rayons X de la sciure de bois avant et après traitement à l'acide sulfurique

## 4 – Analyse par microscope électronique

Nous constatons qu'après traitement à l'acide sulfurique, la structure cellulaire de la sciure de bois est maintenue (figure II.11).

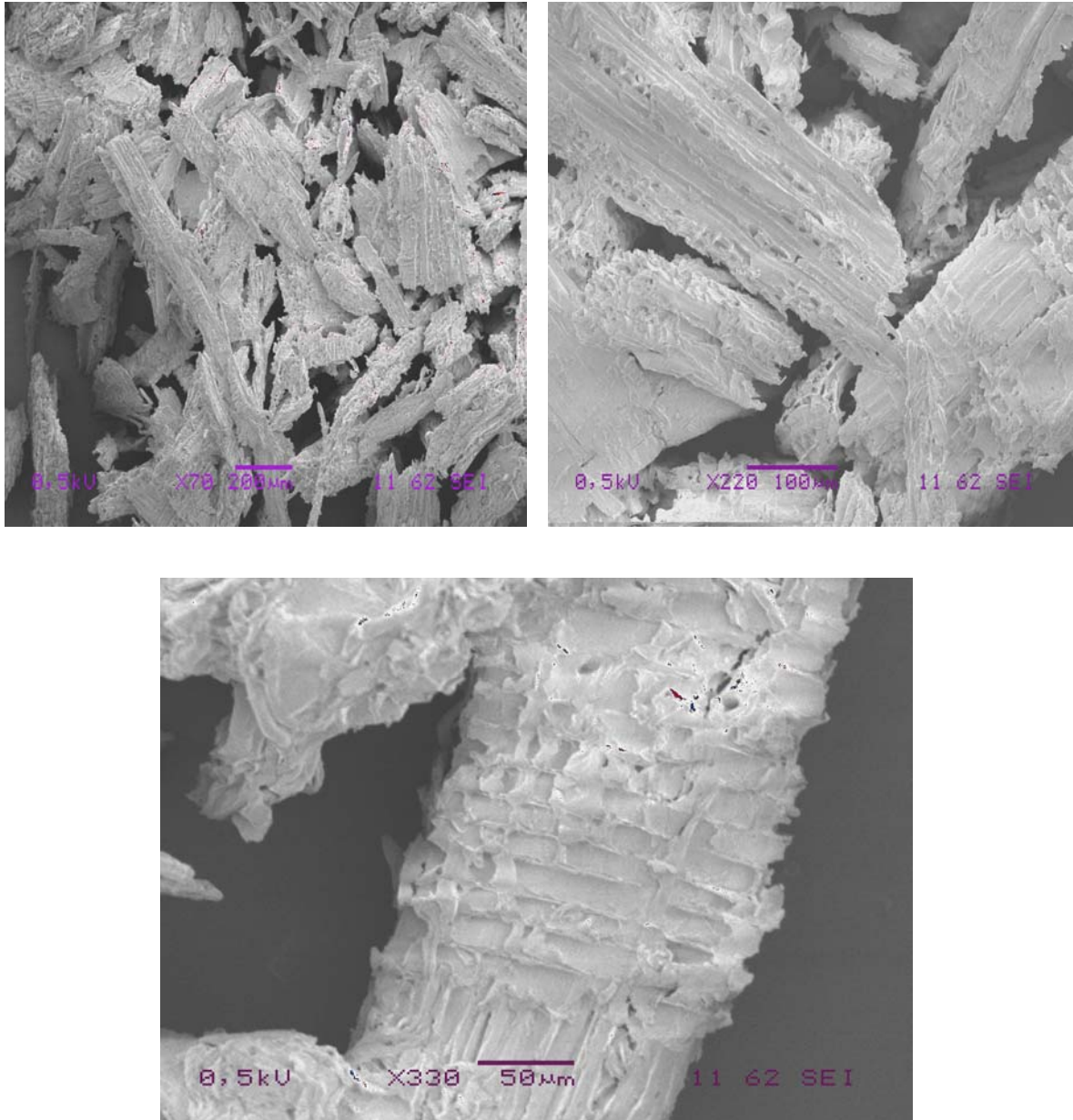


Figure II.11: Visualisation de la sciure de bois traitée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par microscope électronique à balayage

### II.2.2.2. Bentonite

#### 1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Pour mettre en évidence les différentes modifications engendrées par le traitement acide, nous avons réalisé les spectres infrarouges des échantillons d'argile traitée à l'acide sulfurique à 5 et 20 % durant 3 heures.

La comparaison de ces spectres avec celui de la bentonite naturelle (figure II.12, II.13) met en évidence le changement de la nature de la surface des échantillons traités.

L'activation conduit au déplacement de la bande  $1084\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $1094\text{ cm}^{-1}$  pour la bentonite traitée à 5% et jusqu'à  $1100\text{ cm}^{-1}$  pour celle traitée à 20 % ; cet effet est due au départ de Al en position octaédrique qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration de l'acide.

Nous constatons des modifications au niveau de la bande  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de l'intensité du pic à  $790\text{ cm}^{-1}$ . D'après Nadirov, cité dans [43], ces changements peuvent être attribués à l'augmentation de la teneur en silice.

On remarque que l'intensité du pic à  $475\text{ cm}^{-1}$  diminue et se déplace vers  $471\text{ cm}^{-1}$  pour la bentonite traitée à 5 % et  $468\text{ cm}^{-1}$  pour celle traitée à 20 %. Nous constatons aussi la disparition du pic à  $600\text{ cm}^{-1}$ . Toutes ces modifications sont expliqués selon Svistonova [43], par la rupture des liaisons Si-O-Al<sup>VI</sup> et le départ de Al en position octaédrique.

L'action de l'acide se traduit également, par la diminution de l'intensité de la bande d'adsorption s'étalant dans le domaine  $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ . Taracevitch et Ovtchrenko [43] attribuent ce changement à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe.

Par ailleurs, nous constatons la disparition des pics à  $1442$  et  $920\text{ cm}^{-1}$  par suite du départ de l'eau de constitution et de la destruction des liaisons Al-OH, respectivement.

Enfin, nous observons la diminution de l'intensité des pics à  $2950$  et  $2852\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence de la calcite.

Toutes ces transformations, observées sur les spectres infrarouges (figures II.12 et II.13), mettent en évidence le changement de la nature de la surface de la bentonite traitée.

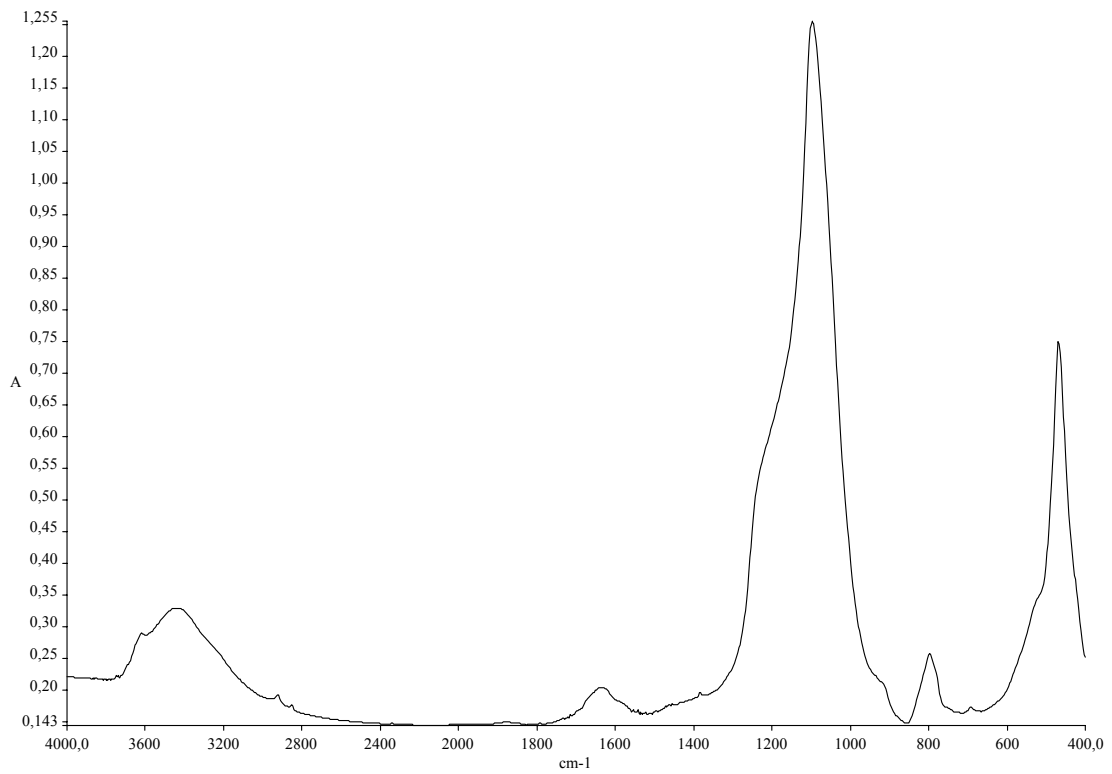


Figure II.12: Spectre infrarouge de la bentonite traitée à l'acide sulfurique à 5%

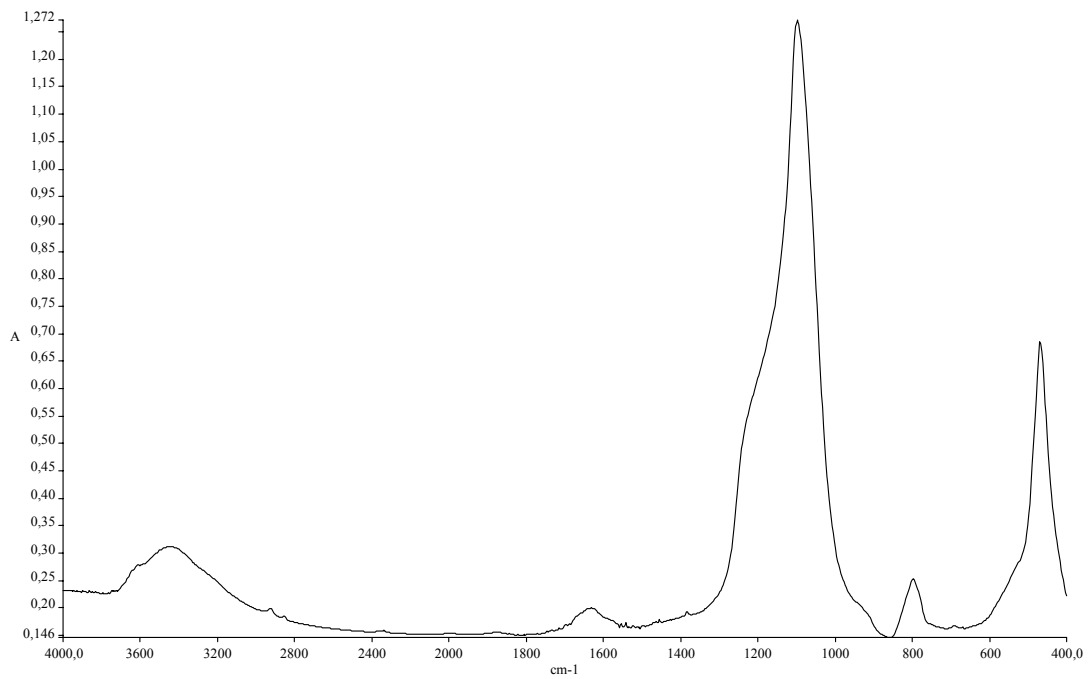


Figure II.13: Spectre infrarouge de la bentonite traitée à l'acide sulfurique à 20%

## 2. Analyse par fluorescence des rayons X

La composition chimique de la bentonite traitée à l'acide sulfurique à 5%, pendant 3 heures, comparée à celle de l'échantillon naturel est donnée dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Composition chimique de la bentonite avant et après traitement à l'acide sulfurique. Concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5%, temps de traitement : 3 heures

Elément	%massique	
	Bentonite naturelle	Bentonite traitée
SiO <sub>2</sub>	58,86	79,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,67	5,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	1,06
Ca O	9,80	0,35
Mg O	2,46	0,64
Mn O	0,062	0,022
Na <sub>2</sub> O	0,53	0,24
K <sub>2</sub> O	0,86	0,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,073
TiO <sub>2</sub>	0,239	0,324
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,065	0,086
SO <sub>3</sub>	0,20	0,10
ZrO <sub>3</sub>	<0,0010	0,0043
SrO	0,0432	0,0055
PbO	<0,001	0,0038
ZnO	0,0080	0,0071
NiO	0,0060	0,0018
BaO	0,1064	-
PAF	18,60	11,5

Le traitement acide se manifeste par le départ partiel des ions Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. On note une diminution importante des ions Ca<sup>2+</sup>. Le départ de tous ces ions est probablement le résultat d'une réaction de substitution des cations échangeables ainsi que des cations en position octaédrique par les protons qui se trouvent en forte concentration dans la solution.

## 3. Analyse BET

L'échantillon de bentonite activé à l'acide sulfurique à 5 % présente une aire spécifique de 101,42 m<sup>2</sup>/g. Rappelons que celle de l'échantillon naturel est égale à 75 m<sup>2</sup>/g. Ce développement de la surface spécifique de la bentonite activée, s'explique par l'augmentation de la porosité, suite au départ des oxydes d'aluminium, de calcium et de magnésium. Walgris cité dans [48] attribue cet accroissement, au départ de fer et d'aluminium.

## 4 – Analyse par microscope électronique

Cette analyse montre (figure II.14), que la bentonite traitée à l'acide sulfurique présente une structure poreuse ; ce qui peut expliquer l'augmentation de la surface spécifique.

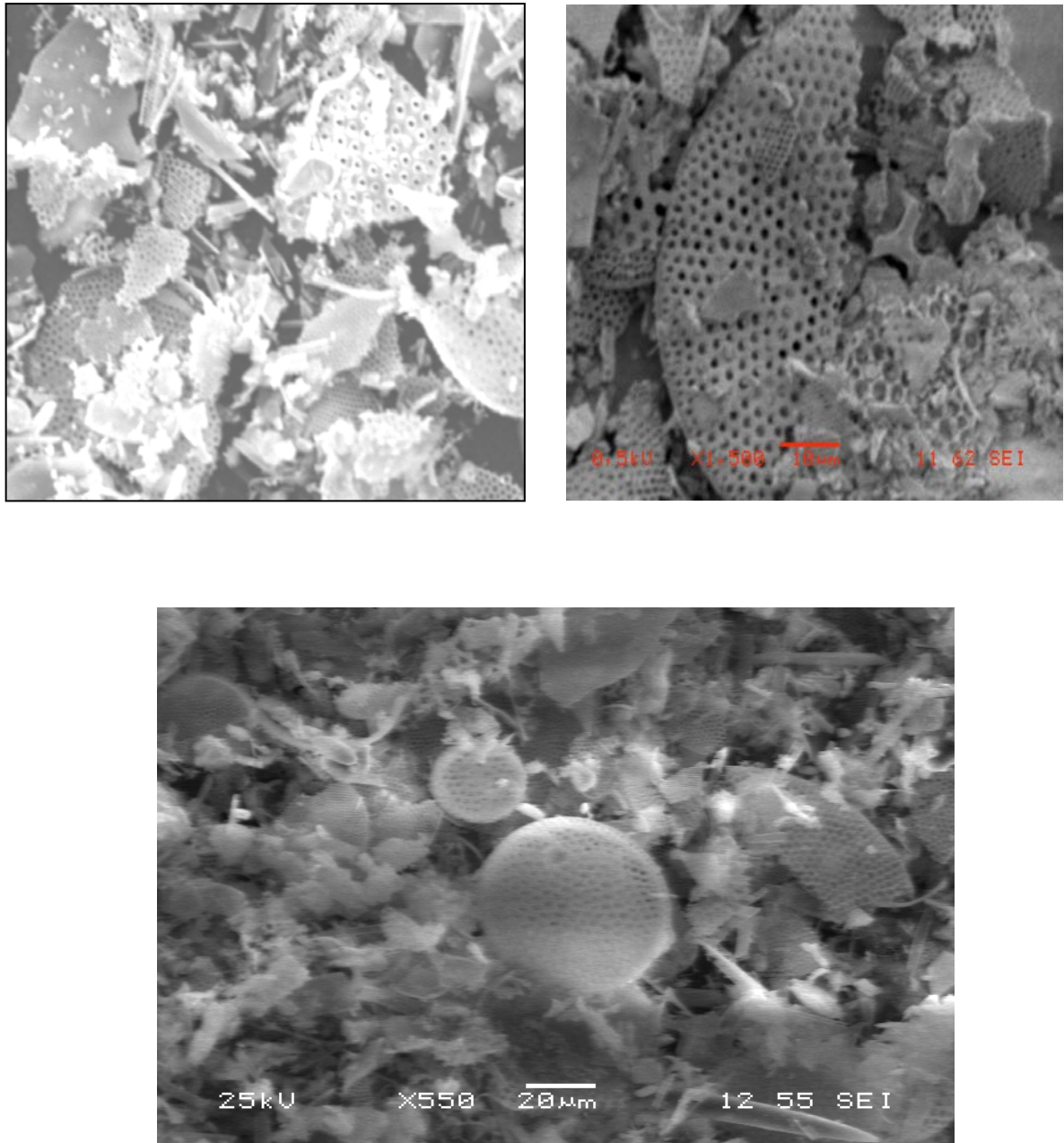


Figure II.14 : Visualisation de la bentonite traitée à l'acide par microscope électronique

Nous constatons aussi d'après l'analyse chimique représentée par la figure II.15, que le traitement à l'acide sulfurique conduit au départ très important du calcium. Ceci confirme le résultat obtenu par fluorescence des rayons X.

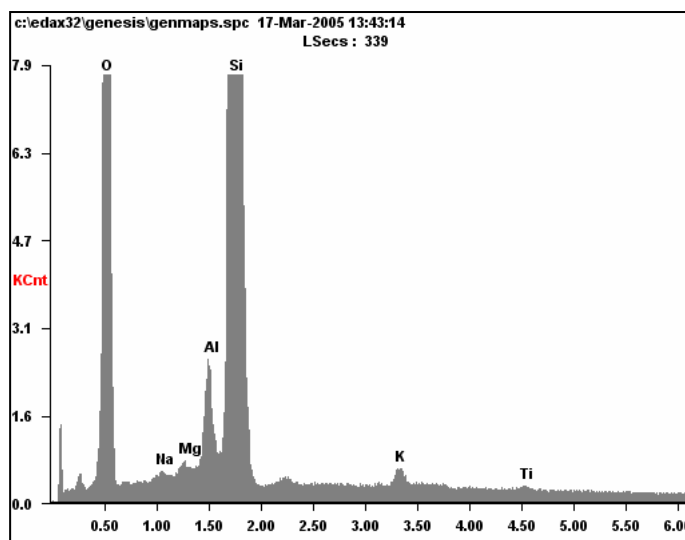


Figure II.15: Composition chimique de la bentonite traitée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II. 2.3. Tests d'adsorption

Avant d'aborder le chapitre relatif à l'étude de l'adsorption des ions Pb<sup>+2</sup>; nous avons jugé nécessaire de tester le comportement des deux adsorbants, en présence de Pb<sup>+2</sup>, avant et après attaque à l'acide sulfurique et ce, dans le but d'évaluer l'impact du traitement chimique sur leur capacité d'adsorption de plomb.

#### 1. Fixation de Pb(II) sur la bentonite traitée

Les essais d'adsorption de l'argile ont été réalisés selon le protocole suivant : des prises d'essai de 1 g de bentonite traitée à l'acide sulfurique à différentes concentrations sont mises en contact avec 100 cm<sup>3</sup> de solution de plomb de concentration 100 mg/l, pendant 2 heures. Après filtration, la solution traitée est acidifiée et analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique à une longueur d'onde de 217 nm.

Les résultats obtenus, illustrés par la figure II.16, montrent que le traitement de la bentonite à l'acide sulfurique diminue sa capacité de fixer le plomb. Cette diminution devient de plus en plus notable au fur et à mesure que la concentration de l'acide et le temps d'activation augmentent. Ce comportement, conformément à l'hypothèse émise par Thomas et ses collaborateurs, cité par Bendjama [43], serait la conséquence d'une élimination excessive des cations Al<sup>+3</sup>. Glaser [48] a montré que la capacité d'échange des montmorillonites traitées avec des solutions acides à chaud décroît proportionnellement à la fraction extraite de magnésium.

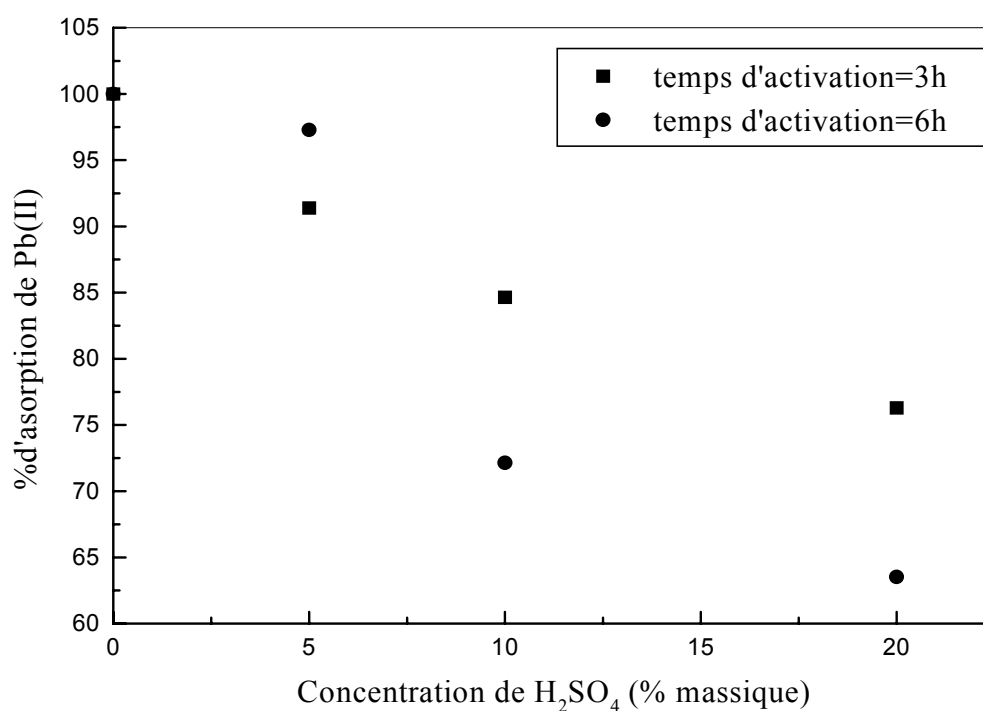


Figure II.16: Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb par la bentonite en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Par ailleurs, les valeurs de pH notées au cours des essais d'adsorption, montrent que la décroissance du taux de fixation, est liée à la diminution du pH du milieu qui passe de 5,2 à 4,5. Ce résultat dû, probablement, au passage des ions H<sup>+</sup> dans la solution, met en évidence l'échange prédominant avec des ions H<sup>+</sup>. Il est important d'ajouter que dans le cas de la bentonite naturelle, le pH augmente de 5,4 à 5,73 au cours des essais d'adsorption. Ces résultats montrent que les ions de plomb sont beaucoup plus stables en présence de bentonite traitée, d'où la baisse du pourcentage de plomb fixé avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cette diminution de la capacité d'adsorption a été notée par Abdelwahab [48] dans ses travaux relatifs à la fixation de Zn et Cd sur la bentonite de Mostaganem traitée à l'acide sulfurique. Mohellebi [49] a également constaté le même phénomène en étudiant l'adsorption de Zn et Cu par la bentonite traitée aux acides sulfurique et chlorhydrique.

## 2. Fixation du plomb sur la sciure de bois traitée

Les tests d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> ont été réalisés en mettant en contact 2 g de sciure de bois traitée avec 100 cm<sup>3</sup> de solution de plomb de concentration 100 mg/l pendant 3 heures.

Les résultats obtenus, présentés par la figure II.17 montrent une diminution significative du rendement d'enlèvement du plomb avec l'augmentation de la concentration d'acide, et du temps d'activation. En se basant sur les résultats obtenus par fluorescence des rayons X, on peut attribuer ce comportement au départ des ions Ca<sup>+2</sup> et K<sup>+</sup>.

Au cours des essais d'adsorption, nous avons noté pour les deux échantillons de sciure de bois naturelle et activée, une baisse de pH ; ce paramètre passe de 5 à 4,6 et de 5 à 3,2, respectivement. Ce résultat révèle que la plupart des ions de plomb présents dans la solution se trouvent sous leur forme la plus stable ( $Pb^{+2}$ ) difficile à adsorber.

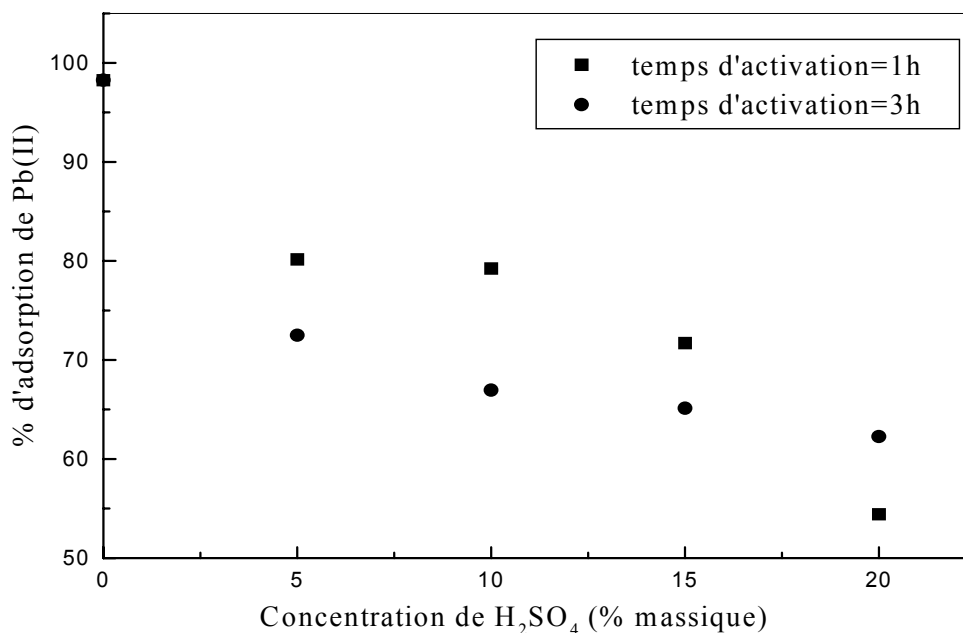


Figure II.17: Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb par la sciure de bois en fonction de la concentration  $H_2SO_4$

A titre comparatif, Blais et Salvano [11] ont constaté que le traitement à l'acide sulfurique conduit à une légère augmentation de la capacité d'adsorption du plomb par les écorces de cèdre, les écailles de cacao, la tourbe et les écailles d'arachides respectivement de 1,2 ; 0,8 ; 1,8 ; et 7,7 %. Par contre, une diminution de la capacité des écorces de pin gris a été observée.

### Conclusion

Les résultats obtenus après activation chimique de la bentonite et de la sciure de bois d'eucalyptus, montrent que, d'une façon générale, à l'état naturel, les deux adsorbants présentent la plus grande capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb.

Le traitement à l'acide sulfurique, a conduit au départ d'une quantité très importante de calcium, qui est remplacé par les protons. Ces derniers, libérés dans la solution à traiter, rendent les ions de plomb plus stables, d'où la difficulté de leur fixation sur les adsorbants traités.

La suite de ce travail sera donc réalisée avec la sciure de bois et la bentonite naturelles.

# **CHAPITRE III**

## **Etude d'adsorption du plomb**

## CHAPITRE III

### ETUDE D'ADSORPTION DU PLOMB

#### III.1. INTRODUCTION

L'étude de la fixation du plomb sur deux adsorbants naturels, la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus, comporte deux volets :

Dans le premier, nous examinerons l'effet de différents paramètres d'adsorption, ce qui nous permettra de déterminer les capacités maximales d'adsorption du plomb par les deux adsorbants. La désorption du plomb sera également considérée. Enfin, nous tenterons de mettre en évidence les phénomènes qui accompagnent la fixation du plomb sur chacun des deux adsorbants ; et, par suite, d'envisager un mécanisme réactionnel.

Dans le deuxième, nous essayerons d'exploiter les résultats expérimentaux relatifs à la cinétique selon des modèles de diffusion basés sur les lois de Fick. Ensuite nous développerons deux modèles cinétiques permettant de prédire les quantités adsorbées.

#### III.2. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION

Dans cette étude paramétrique qui nous permettra de fixer les conditions physico-chimiques favorables à une élimination efficace du plomb, nous examinerons l'influence du temps de contact, la température, la vitesse d'agitation, le pH initial, la concentration initiale de la solution à traiter, la masse d'adsorbant, la taille des particules et la salinité de la solution.

Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie de sciure de bois ou d'argile préalablement séchée, est agitée dans 100cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de nitrate de plomb de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé.

Après centrifugation et filtration, les échantillons d'eau traitée sont acidifiés à l'acide nitrique puis analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air/acétylène à une longueur d'onde de 217 nm (appareil de type UNICAM 939).

##### III.2.1. Temps de contact

A ce niveau, notre objectif sera limité à la détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de l'opération de fixation de l'ion métallique sur chacun des deux supports adsorbants considérés.

Cette étude est réalisée avec une solution de plomb de 100 mg/l. Le volume de la solution à traiter a été fixé à 100 cm<sup>3</sup> et les quantités de bentonite et de sciure de bois ont été fixées à partir des tests préliminaires, à 0,1 et 2 g, respectivement. Les essais relatifs à ce paramètre ont été réalisés à température ambiante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et à pH 5.

Les figures III.1 (a et b) représentant l'évolution de la concentration réduite  $C/C_0$  en fonction du temps montrent que l'équilibre est atteint au bout de 40 et 90 minutes de contact pour la bentonite et la sciure de bois, respectivement.

L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence trois zones :

- la première partie révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 70% au bout de 10 minutes. Cette étape correspond à un recouvrement de la partie externe de l'adsorbant plus important que celui du noyau de la masse adsorbante.

- la deuxième, de plus en plus lente, traduit la redistribution du film adsorbé dans le cœur du support adsorbant (macropores peu accessibles, mais surtout les micropores) pour produire un recouvrement uniforme.

- enfin la dernière zone, représentée par un palier, correspond à l'établissement d'un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Les taux d'adsorption relevés sont alors 96,4% et 93,6% pour la sciure de bois et la bentonite, respectivement.

Les travaux recensés dans la littérature ont montré que l'équilibre est généralement atteint après un temps de contact assez court.

A titre indicatif BHARGAVA et coll. (1987) [11], ont montré qu'un temps de contact de 1h est suffisant pour atteindre un rendement maximal d'adsorption du  $Cd^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$  et  $Pb^{+2}$  sur des sciures de bois. Un temps d'équilibre de 20 minutes a été observé pour l'adsorption du Cd et du Zn par la bentonite de Mostaganem [42]. Pour la fixation du Zn sur une autre argile bentonitique, le temps d'équilibre est de 30 minutes [49].

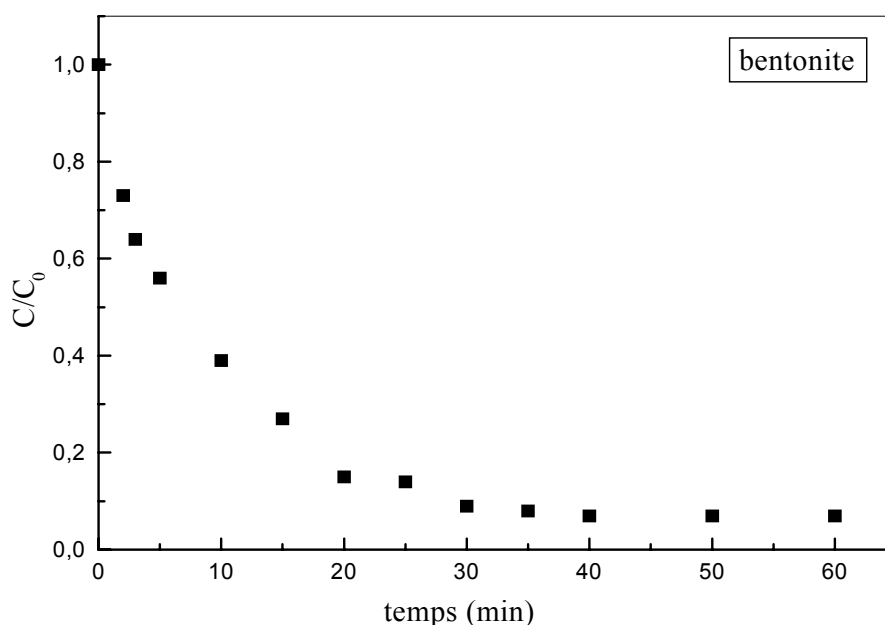


Figure III.1.a : Evolution de la concentration réduite de plomb en fonction du temps

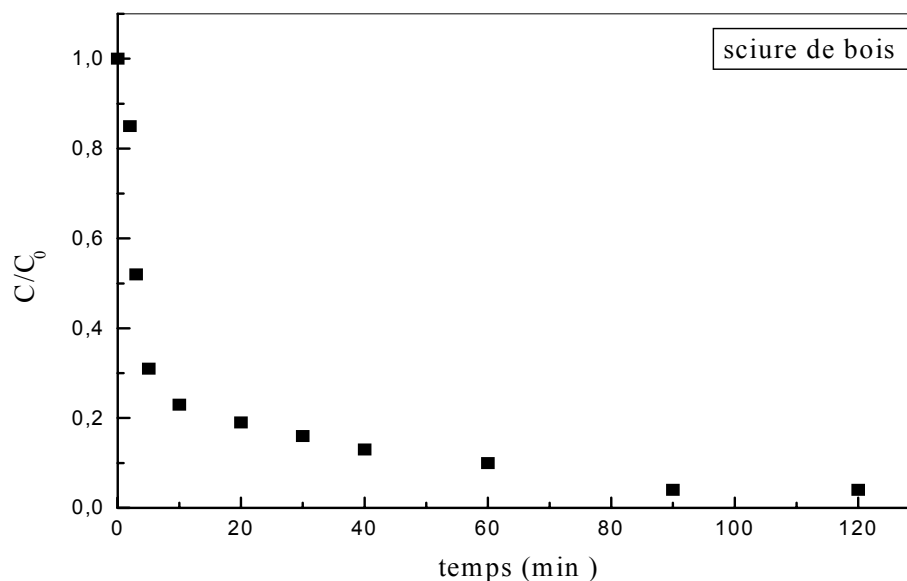


Figure III.1.b : Evolution de la concentration réduite de plomb en fonction du temps

### III.2.2. Masse d'adsorbant

Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons fait varier les masses d'adsorbants de 0,2 à 3g pour la sciure de bois et de 0,01 à 0,12 g pour la bentonite. Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution à traiter : 100 cm<sup>3</sup>
- concentration de la solution à traiter : 100 mg/l
- temps de contact : 90 minutes pour la sciure de bois et 40 minutes pour la bentonite.
- température : 25 ± 2°C.
- pH : 5

L'examen des figures III.2 (a et b) illustrant les résultats obtenus, montre que le rendement d'élimination du plomb croît avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Il atteint 21,8% et 99,17% avec des concentrations en sciure de bois égales à 2 et 30 g/l, respectivement. Le même effet est observé avec la bentonite ; en effet pour des concentrations en adsorbant égales à 0,1 et 1,2 g/l, le pourcentage de plomb éliminé est de 26 et 94,08%, respectivement. Ce comportement qui n'est que le résultat de la présence d'un nombre de sites d'adsorption de plus en plus important, a été mentionné par Ajmal et coll. (1998) [11]. Ces auteurs ont montré qu'une hausse de la concentration de sciures de *Mangifera indica* de 2 à 12 g/l, permet d'augmenter le rendement d'adsorption de 55 % à 81%.

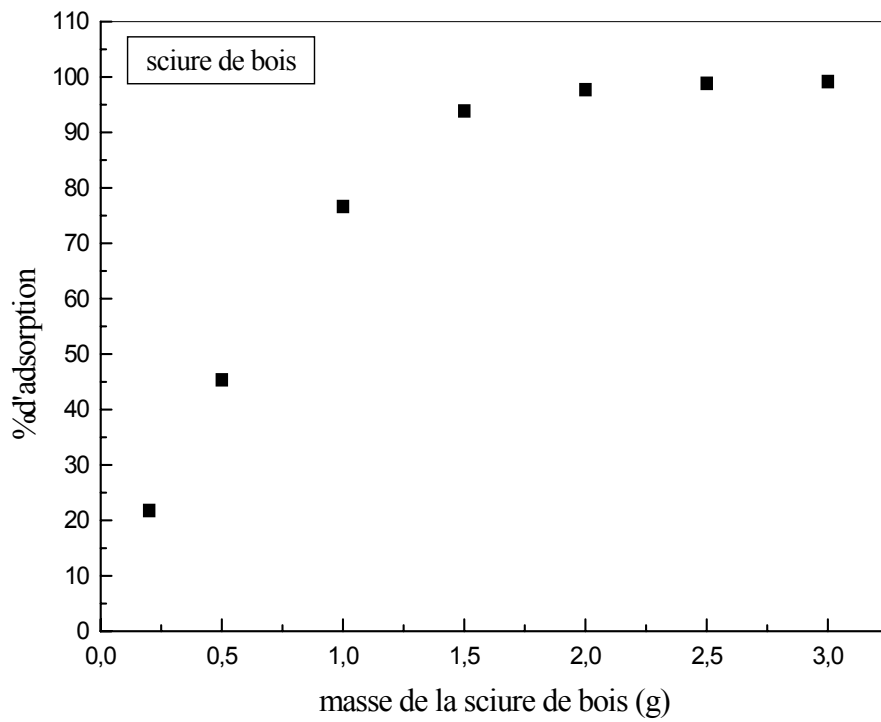


Figure III.2.a : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb en fonction de la masse de la sciure de bois

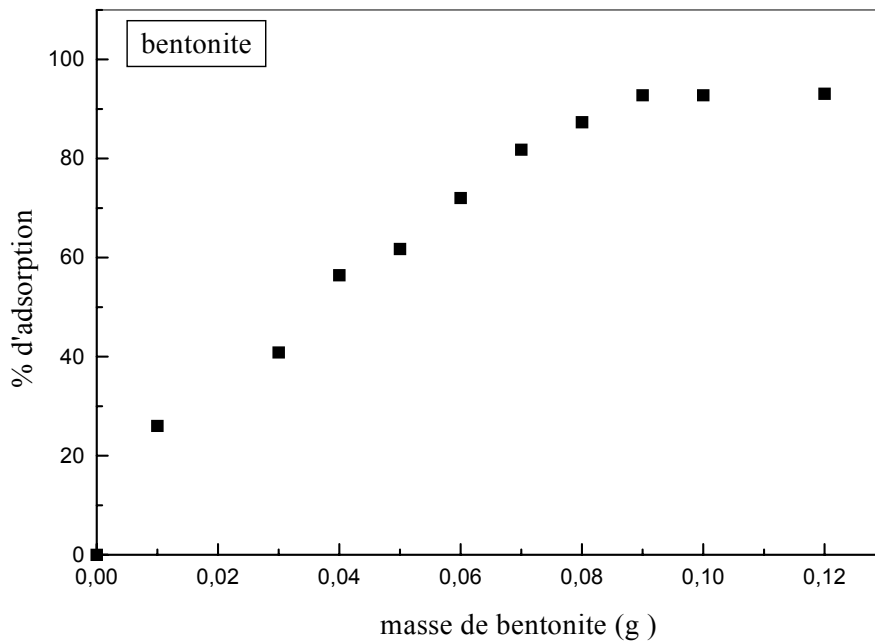


Figure III.2.b : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb en fonction de la masse de la bentonite

### III.2.3. pH initial

Le pH est un paramètre très important dans la mesure où il influence la charge de surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène d'adsorption. Cette étude a été réalisée avec des solutions de plomb ajustées à des pH variant entre 1 et 6 par ajout de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$ .

Les résultats obtenus illustrés par les figures III.3 (a et b) font état d'une augmentation du rendement d'adsorption avec la hausse du pH. Le maximum d'adsorption est obtenu à pH 6 pour les deux adsorbants. Le même résultat a été obtenu pour l'adsorption du plomb sur de la sciure d'épicéa [40] et des sédiments de rivière [38]. Par ailleurs nous remarquons que l'augmentation de la fixation du plomb est notable aux faibles valeurs de pH (1 à 4), et devient moins sensible pour la gamme de pH allant de 4 à 6. On parle de saut d'adsorption sur une gamme de pH très étroite allant de 3 à 4. Il est remarquable de noter que ce comportement a été observé par de nombreux auteurs, et ce, pour divers supports adsorbants à des pH se situant entre 1 et 7 [38, 41].

Pour la sciure de bois, le pourcentage d'adsorption passe de 0% à 86,7%, respectivement, à pH 1,1 et 4 et atteint 97,89% à pH 6. L'accroissement de la quantité de protons en solution favoriserait le rôle compétiteur de ceux-ci vis à vis des cations métalliques pour les sites d'adsorption de la sciure de bois renfermant les cations naturels échangeables, ce qui limiterait la dissociation des sites acides de la sciure qui peuvent fixer les cations  $\text{Pb}^{+2}$ .

De même, dans le cas de la bentonite, nous remarquons qu'une élévation de pH de 1,2 à 4,1, conduit à une augmentation de l'efficacité ; Celle-ci passe de 8,84 à 88,57% et atteint 96,74% à pH 6.

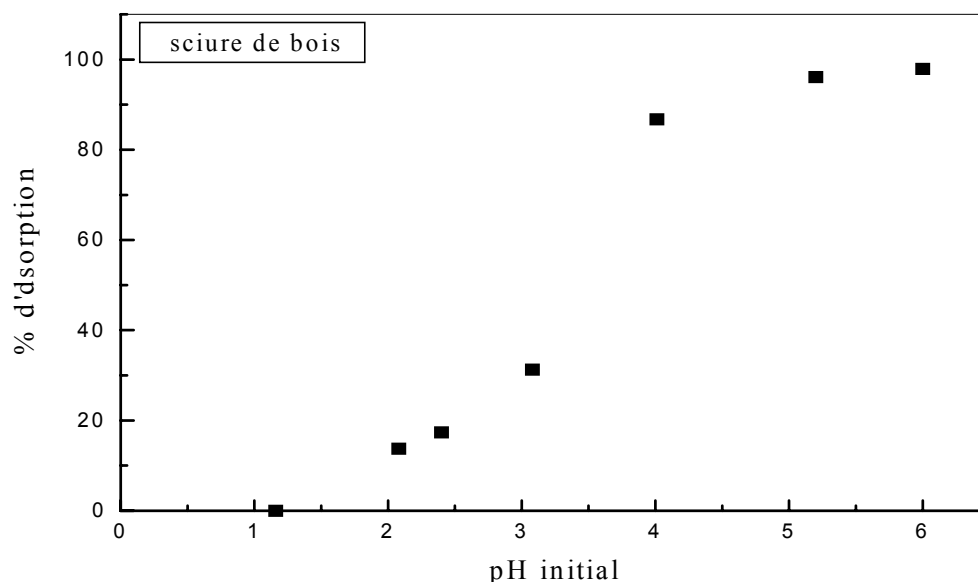


Figure III.3.a : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb par la sciure de bois en fonction du pH initial, masse de sciure=2g, temps de contact= 90 min

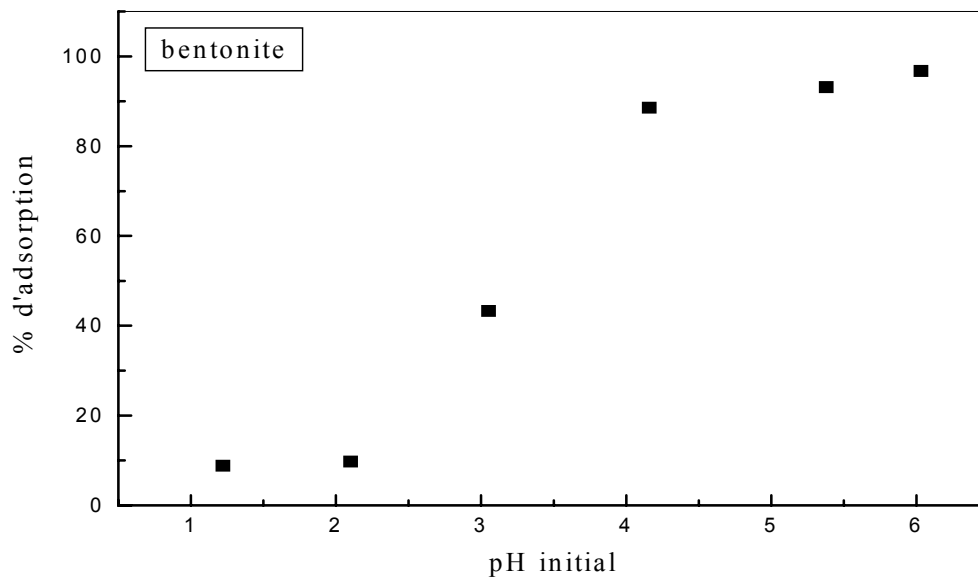


Figure III.3. b : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb par la bentonite en fonction du pH initial , masse de bentonite=2g, temps de contact= 40min

Selon certains auteurs [11, 38, 40, 50], la baisse de l'efficacité d'adsorption avec l'acidification du milieu est due à la compétition croissante des ions  $H^+$  avec les cations métalliques pour les sites d'adsorption. De plus quand le pH augmente, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotéger et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu. Il a été rapporté [42] que la capacité d'échange d'une argile peut varier avec la charge de l'ion déplacé. Cet effet peut s'expliquer en termes de conversion des espèces polyvalentes en ions de charge plus faibles.

Aux faibles valeurs de pH inférieures à 3,5 le plomb se trouve sous sa forme libre  $Pb^{+2}$  à 100%, la forme de la première hydrolyse  $PbOH^+$  plus facilement adsorbée apparaît dès cette valeur de pH (figure III.4) [41].

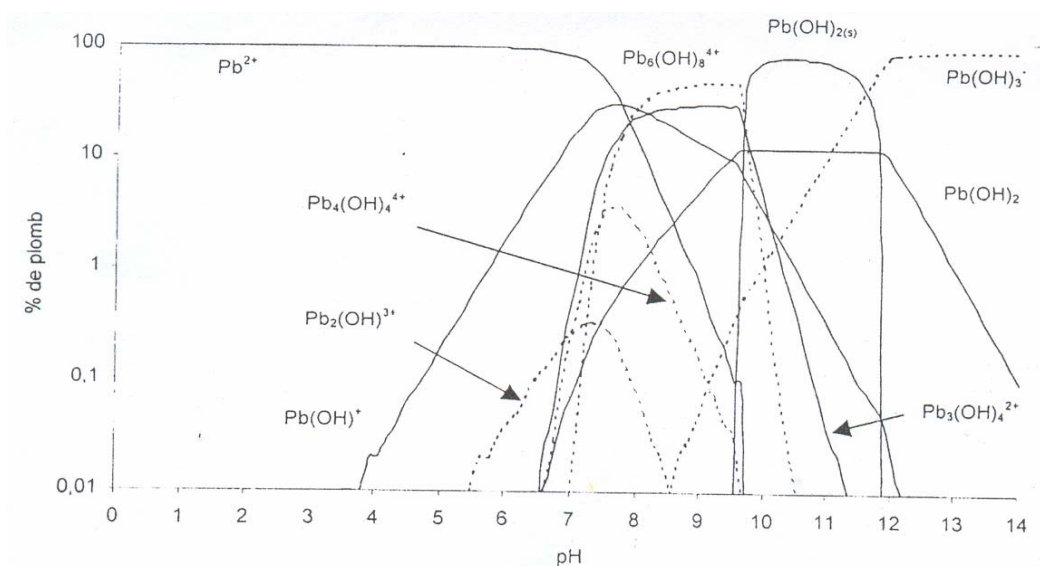
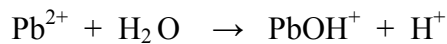


Figure III.4: Diagramme de spéciation du plomb

Panday et coll. [3], relèvent que l'adsorption des ions métalliques à l'interface solide-liquide n'est pas seulement régie par la concentration du métal, mais aussi par d'autres espèces, telles que les carbonates, sulfates et hydroxydes.



Ainsi le pH maximum pour lequel on obtient une meilleure adsorption semble être lié au pK du premier hydroxyde tel que :



### III.2.4. Vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle important dans le processus d'adsorption solide-liquide. Elle répond aux objectifs suivants :

- l'obtention d'une suspension uniforme des particules dans le liquide
- et la réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre, nous avons considéré une gamme de vitesse allant de 100 à 900 tr/min. Les autres paramètres, maintenus constants, ont été fixé à :

- Volume de la solution à traiter : 100 cm<sup>3</sup> ;
- concentration de la solution à traiter : 100 mg/l ;
- temps de contact : 90 et 40 minutes respectivement pour la sciure de bois pour la bentonite ;
- masse d'adsorbant : 2 et 0,1 g, respectivement pour la sciure de bois et la bentonite.

Les résultats représentés par les figures III.5 (a et b) montrent un accroissement de la quantité de plomb adsorbé avec l'augmentation de la vitesse jusqu'à 300 tr / min pour la sciure de bois et 200 tr/min pour la bentonite. Au delà de 500 tr/min nous observons pour les deux supports une baisse de la fixation de plomb; ce phénomène peut être attribué à l'apparition du phénomène de vortex et à l'effet d'abrasion.

Il ressort de cette étude que des vitesses relativement faibles (300 et 200 tr/min pour la sciure de bois et l'argile, respectivement) sont suffisantes pour diminuer la couche limite.

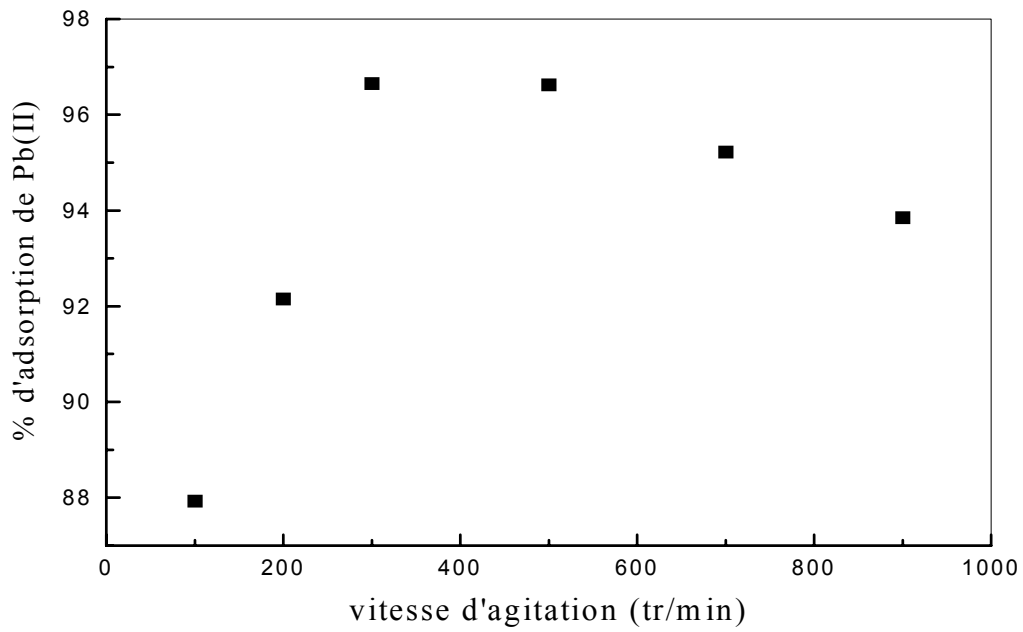


Figure III.5. a : Evolution du taux d'adsorption du plomb par la sciure de bois en fonction de la vitesse d'agitation

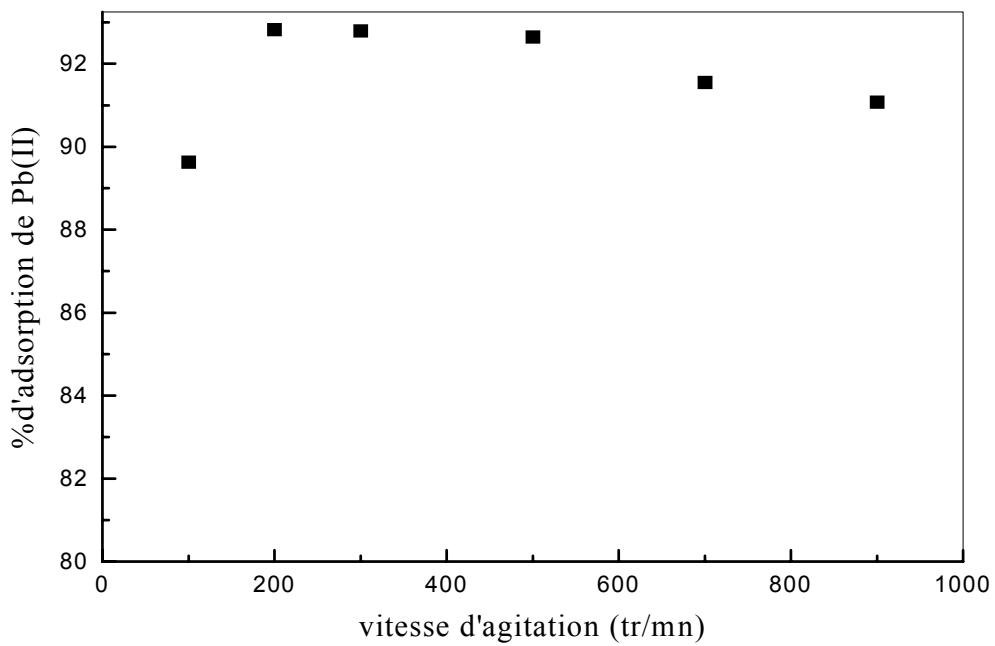


Figure III.5. b: Evolution du taux d'adsorption du plomb par la bentonite en fonction de la vitesse d'agitation

### III.2.5. Concentration initiale de Pb(II)

Pour réaliser cette étude, nous avons retenu trois concentrations initiales en plomb, 100, 200 et 300 mg/l. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes :

- volume de la solution à traiter : 100 cm<sup>3</sup> ;
- masse d'adsorbant : 2 et 0,1 g pour la sciure de bois la bentonite, respectivement ;
- pH= 5 ;
- T = 25 ± 2°C.

Les tracés des concentrations réduites en fonction du temps pour les teneurs en plomb considérées (figures III.6.a et b), montrent que pour les deux adsorbants la quantité de plomb adsorbé croît avec l'augmentation de la teneur initiale en plomb. De tels comportements, obéissant à la loi de Lechatelier, ont été signalés par plusieurs auteurs [2, 28, 39].

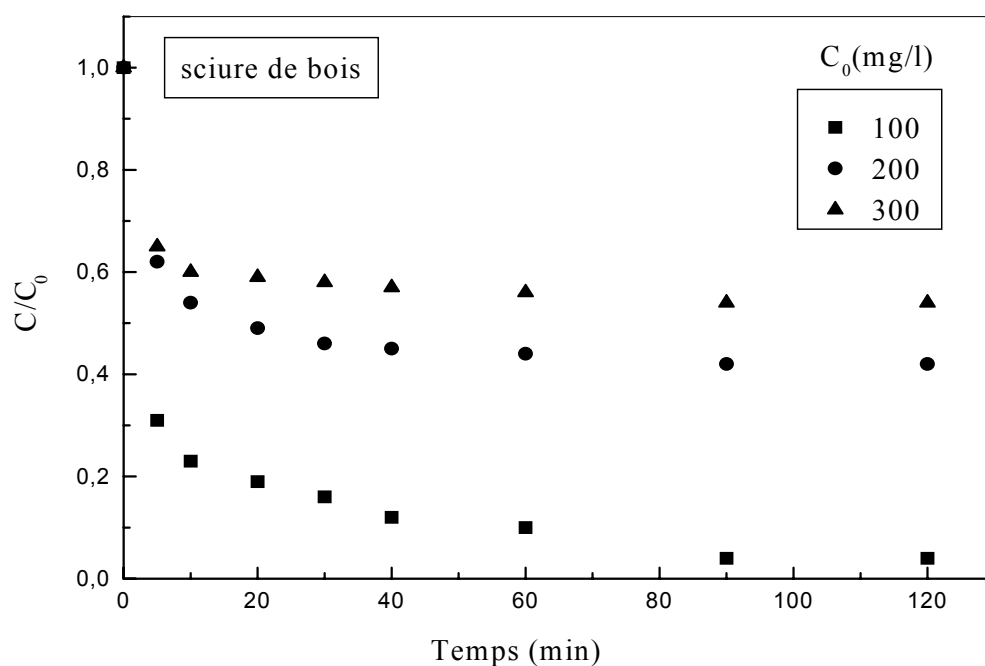


Figure III.6.a : Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes concentrations de plomb

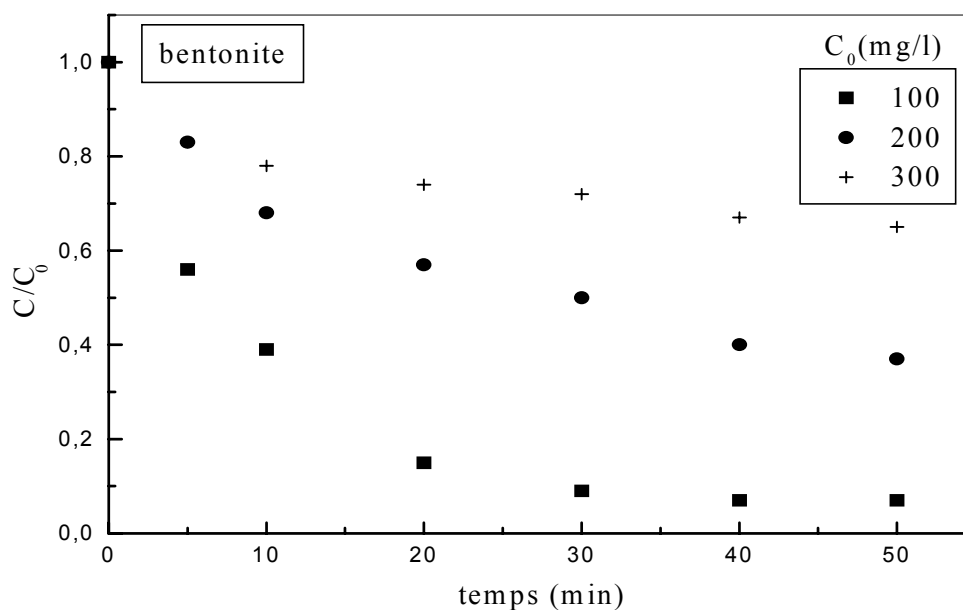


Figure III.6.b : Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes concentrations de plomb

### III.2.6. Taille des particules solides

La taille des particules adsorbantes intervient dans la vitesse à laquelle se fait le transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant.

Pour étudier l'effet de ce paramètre, nous avons testé deux classes granulométriques pour chaque adsorbant.

- bentonite :  $d < 0,4$  mm et  $0,4$  mm  $< d < 0,6$  mm
  - sciure de bois :  $d < 0,5$  mm et  $0,5$  mm  $< d < 0,6$  mm
- tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

Les résultats illustrés par les figures III.7 (a et b) révèlent que l'accroissement du taux d'adsorption du plomb est inversement proportionnel à l'augmentation du diamètre moyen des particules ; ce comportement s'explique par la réduction de la surface spécifique d'échange pour les particules de plus grand diamètre.

L'utilisation de particules de très petites dimensions est donc à conseiller du point de vue de l'efficacité d'adsorption des métaux. Toutefois, les particules de fines tailles peuvent occasionner des problèmes de colmatage dans les systèmes de percolation, ou encore peuvent être difficiles à récupérer et à être réutilisé dans des systèmes où les sciures sont agitées directement dans l'effluent à traiter.

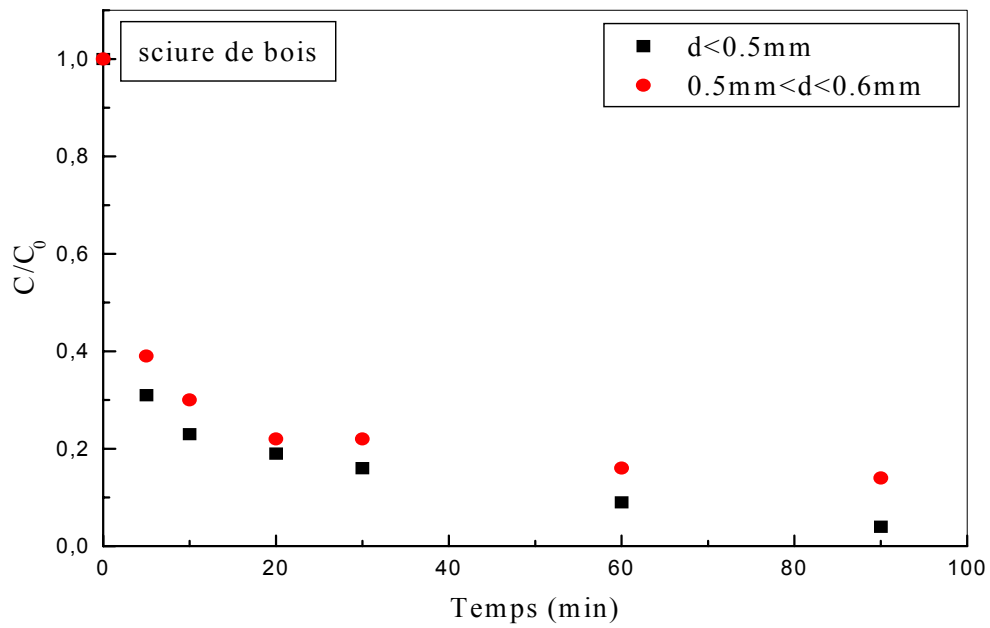


Figure III.7.a : Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes granulométries de la sciure de bois  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$

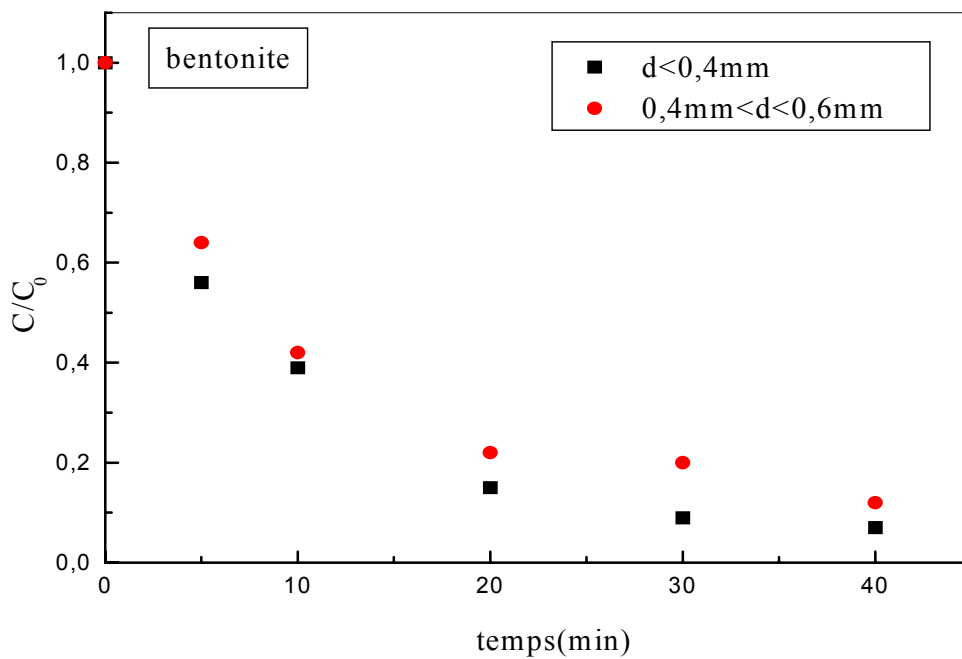


Figure III.7. b: Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes granulométries de la bentonite,  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$

### III.2.7. Température

Pour réaliser l'étude de ce paramètre, nous avons retenu trois valeurs de température 27, 40 et 60° C. les autres paramètres ont été maintenus constants.

Sur les figures III.8 (a et b), nous avons représenté pour les différentes températures, l'évolution de la concentration réduite en fonction du temps.

Nous constatons qu'avec l'élévation de la température le taux d'adsorption augmente. Ce phénomène notable essentiellement en présence de bentonite, est, selon Blais [11], le résultat de la désolvation de l'espèce métallique et de l'accroissement du taux de diffusion particulaire. Par ailleurs, nous observons une diminution significative du temps d'équilibre avec l'augmentation de la température. En effet, pour la bentonite, à 60°C l'équilibre est atteint au bout de 15minutes de contact ; le taux d'élimination du plomb est alors égal à 99,3%, soit un écart d'environ 9% par rapport à celui obtenu à 27°C. Dans le cas de la sciure de bois l'écart du taux de fixation entre 27 et 60°C n'est que de 2%.

Il faut noter que le même phénomène a été déjà soulevé dans certaines études relatives à l'adsorption des métaux. Les recherches de Srivasta et coll. (1994) [51], indiquent que le passage de la température de 30 à 40°C, dans le cas de l'adsorption d'ions  $Pb^{+2}$  par la lignine en poudre, se traduit par une augmentation de la quantité de plomb fixé, celle-ci passe de 17 % à 30 %. Les travaux effectués par Ajmal et coll. [11] sur l'adsorption du cuivre par les sciures de Manga indica ont montré également une augmentation de la vitesse d'adsorption de ce métal avec la hausse de la température. Naseem et Tahir [39], ont aussi observé le même phénomène. Un effet inverse a été observé par Ho et Mckay [1], et Srivastava et coll. [51].

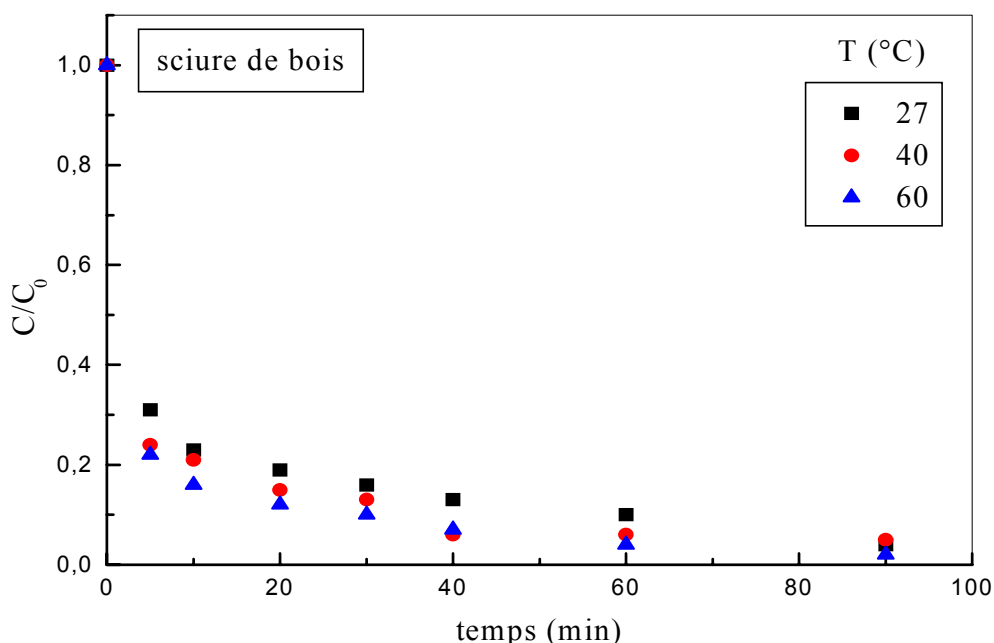


Figure III.8.a : Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes températures

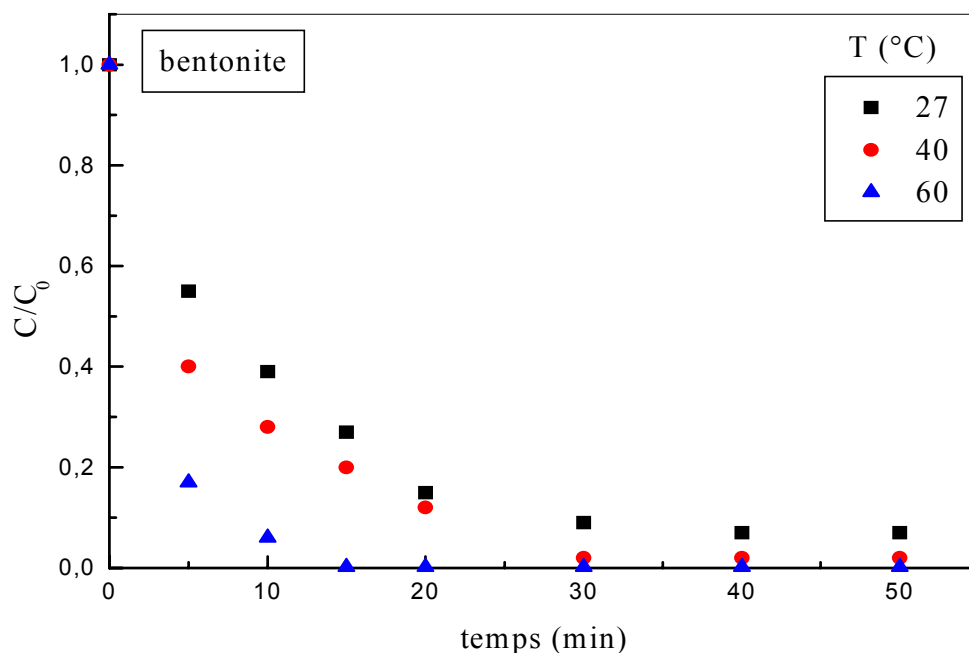


Figure III. 8. b : Evolution de la concentration réduite en fonction du temps pour différentes températures

### III.2.8. Salinité

Les sels dissous sont souvent présents dans les effluents industriels aqueux. Leur présence peut avoir une influence notable sur l'adsorption des métaux. En effet, ils peuvent modifier l'activité des constituants de la solution à traiter et éventuellement donner des interactions avec l'adsorbant, ce qui modifierait le comportement de celui-ci.

Dans le but de connaître, et aussi, de comprendre le comportement des supports adsorbants vis à vis des ions de plomb en présence de sel, nous avons entrepris l'étude de l'influence de la présence de NaCl dans une solution de nitrate de plomb de concentration 100 mg/l. La gamme de concentration de chlorure de sodium testée est comprise entre 1 et 20 g/l.

Les résultats représentés par les figure III.9 (a et b) montrent que la capacité d'adsorption diminue pour les concentrations croissantes de NaCl. Ceci s'explique par le fait que le chlorure de sodium entre en compétition avec les ions  $Pb^{+2}$  pour les sites d'adsorption. Les études effectuées par Rivera- Utrilla [35], sur l'adsorption du plomb par un charbon préparé à partir des noyaux d'olives, ont montré le même phénomène. Rchakornkij et coll. [29] ainsi que Gupta et coll. [37] arrivent à la même conclusion.

Le taux d'adsorption par la sciure de bois (figure III.9.a), diminue jusqu'à 50% pour une concentration de 5 g/l et atteint 35% à 20 g/l. nous remarquons également qu'au delà de 10 g/l la baisse du pourcentage adsorbé devient moins prononcée.

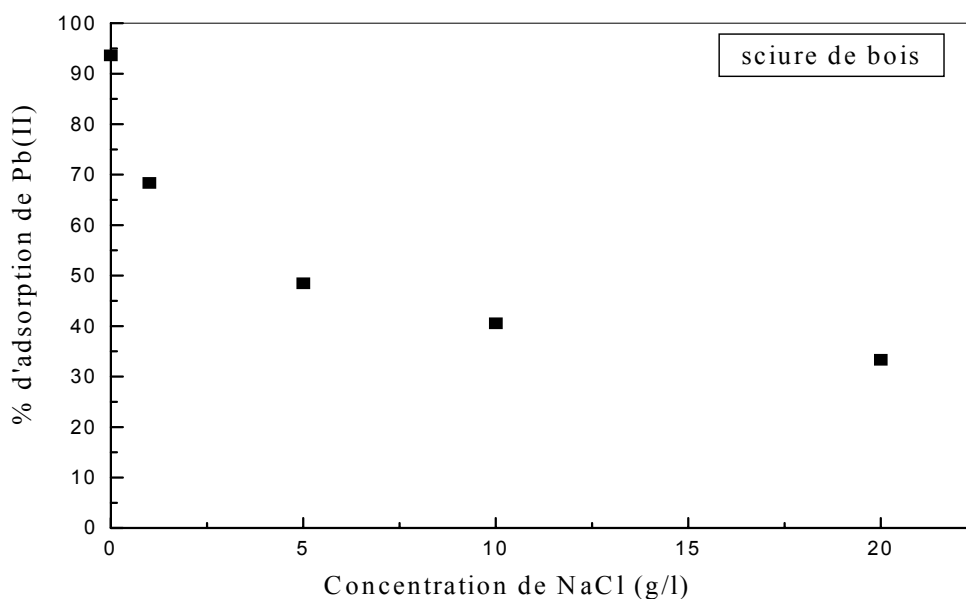


Figure III.9.a : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb en fonction de la concentration de NaCl

Avec la bentonite (figure III.9.b), le taux d'adsorption diminue sensiblement jusqu'à 28% à la concentration de 5 g/l, au delà de laquelle la quantité de plomb adsorbée tend à se stabiliser, et atteint 25 % à 20 g/l.

Nous remarquons que dans l'eau salée, l'efficacité de la sciure de bois est plus grande que celle de la bentonite. Ceci traduit probablement une plus grande affinité de la bentonite envers les cations  $\text{Na}^+$  qui sont en plus forte concentration dans la solution.

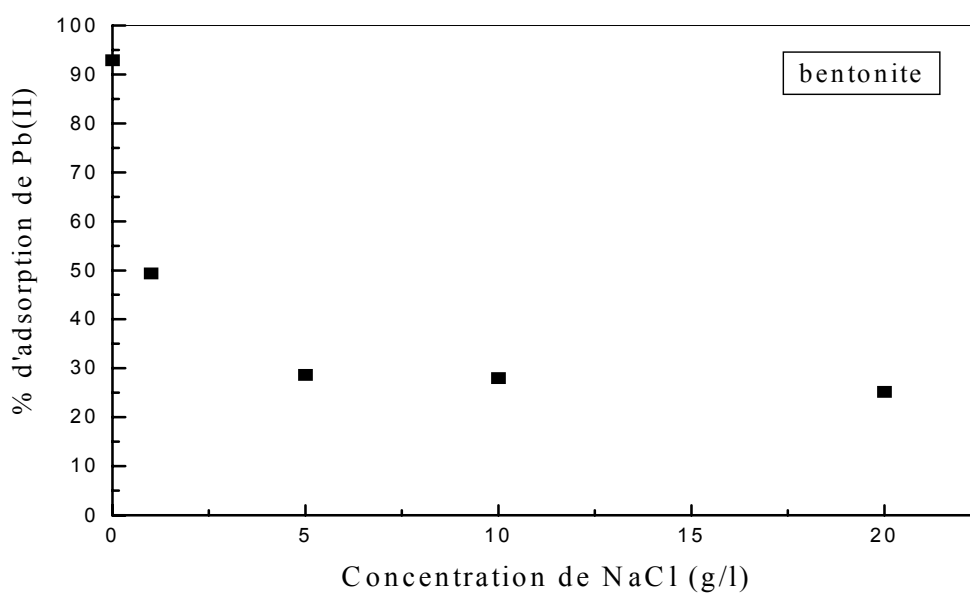


Figure III.9.b : Evolution du pourcentage d'adsorption du plomb en fonction de la concentration de NaCl

### III.3. MECANISME D'ADSORPTION

La plupart des travaux traitant de l'adsorption des ions métalliques sur des supports d'origines végétale et minérale proposent un mécanisme mixte faisant intervenir à la fois les forces de Van der Waals et les forces d'attraction coulombiennes.

Dans le premier cas, la fixation strictement physique, est indépendante de toute charge électrostatique et ne s'accompagne pas d'un déplacement concomitant des cations échangeables de l'adsorbant.

Dans l'autre cas, la fixation ionique des ions électropositifs est évidemment limitée à la capacité d'échange de l'adsorbant qui dans le cas des supports considérés est assez important.

Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu savoir si pour les deux adsorbants le mécanisme qui prévaut passe par un échange d'ions. Dans ce but, nous avons procédé à l'analyse de la sciure de bois et de l'argile avant et après adsorption, par fluorescence des rayons X.

Les résultats relatifs à la sciure de bois représentés dans le tableau (III.1) montrent une diminution des ions  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{K}^{+}$  et confirme la présence des ions  $\text{Pb}^{+2}$ .

Tableau III.1: Composition chimique de la sciure de bois avant et après adsorption de Pb(II)

Eléments	%massique	
	Sciure de bois avant adsorption	Sciure de bois après adsorption
$\text{SiO}_2$	0,12	0,169
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,009	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15	0,015
$\text{CaO}$	0,58	0,060
$\text{MgO}$	0,04	-
$\text{MnO}$	0,041	-
$\text{Na}_2\text{O}$	<0,03	-
$\text{K}_2\text{O}$	0,15	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,032	0,091
$\text{SO}_3$	0,02	0,102
$\text{PbO}$	-	0,064
$\text{CuO}$	0,0144	-
$\text{NiO}$	0,0141	-
PAF	99,40	99,5
Total	100,01	100

Nous constatons qu'après adsorption le pourcentage massique des ions  $\text{Ca}^{+2}$  passe de 6,88% à 0,06%. Ce résultat peut s'expliquer par la contribution majoritaire de ces ions à l'échange avec les ions  $\text{Pb}^{+2}$ . Par ailleurs, la variation du pH de 5 à 3,72 notée au cours des essais d'adsorption, est le signe d'une acidification du milieu que l'on peut attribuer à la libération de protons de la sciure de bois et donc à leur contribution à l'échange. Ce résultat a été confirmé par les travaux antérieurs où de nombreux auteurs s'accordent à dire que la biosorption d'un cation métallique sur un matériau d'origine biologique s'accompagne d'une acidification des solutions. Wieber (1990) [11] note une désorption de

cations ( $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ ) lors de la fixation commune des différents métaux sur la tourbe et la sciure.

Crist et al. (1999) [40], indiquent que la fixation du cadmium sur la tourbe et une algue se réalise par échange d'ions avec le calcium et les protons contenus dans ces matériaux biosorbants. Marin et Ayele. (2000) [41], rapportent que la somme des ions libérés spécifiquement ( $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  et  $H^+$  en  $m\acute{e}q.L^{-1}$ ) par la farine de bois d'épicéa indique que le mécanisme de fixation des ions de cuivre et de plomb est majoritairement de type échange d'ions. En effet les ions libérés expliquent 90% de la fixation des ions de cuivre et 81 % de celle du plomb. Selon ces mêmes auteurs, une certaine fraction est fixée par un autre mécanisme purement électrostatique interprété par l'existence de sites libres non ioniques (par exemple les doublets électroniques non liants de l'atome d'oxygène) qui joueraient le rôle de ligands vis à vis des ions métalliques ou, vraisemblablement, il pourrait s'agir d'une adsorption physique. Par contre ils constatent que la somme des cations et protons de la farine de bois libérés, explique la totalité de la fixation des ions  $Ni^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  par échange d'ions.

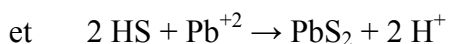
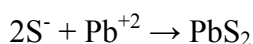
Les résultats relatifs à la bentonite avant et après adsorption représentés dans le tableau (III.2) mettent en évidence l'échange cationique de  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  et  $K^+$  avec les ions  $Pb^{+2}$  présents dans la solution. Nous remarquons que la participation de  $Ca^{+2}$  est majoritaire.

En plus de ce type de fixation des ions  $Pb^{+2}$  doivent s'ajouter, probablement la fixation due aux forces coulombiennes entre une surface chargée négativement et les ions chargés positivement, et les forces de Van-Der-Waals, avec les interactions « ion-dipole » ou « dipole-dipole » entre la surface du matériau et les cations adsorbés.

Tableau III.2: Composition chimique de la bentonite avant et après adsorption de Pb(II)

Elément	%massique	
	Bentonite avant adsorption	Bentonite après adsorption
SiO <sub>2</sub>	58,86	54,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,67	6,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	1,39
Ca O	9,80	6,88
Mg O	2,46	2,26
Mn O	0,062	0,015
Na <sub>2</sub> O	0,53	0,31
K <sub>2</sub> O	0,86	0,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,207
TiO <sub>2</sub>	0,239	0,210
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,065	0,042
SO <sub>3</sub>	0,20	<0,19
ZrO <sub>3</sub>	<0,0010	<0,0010
SrO	0,0432	0,0144
PbO	<0,001	9,3816
ZnO	0,0080	0,0062
NiO	0,0060	0,0039
BaO	0,1064	0,1035
PAF	18,60	17,5

Sur la base des résultats obtenus, le mécanisme de la fixation du plomb peut s'écrire :



$S^-$  et  $HS$  représentent les sites polaires de la sciure de bois.

### III.4. REGENERATION DES ADSORBANTS

#### III.4.1. Désorption du plomb fixé sur la sciure de bois

Dans le but de valider le mécanisme d'adsorption de type échange d'ions 2 g de sciure de bois contaminée par le plomb ont été mis en contact avec 100 ml de solution de chlorure de calcium à différentes concentrations et ce durant 2 heures. Le choix de cet agent d'éluion repose sur le fait que les ions  $Ca^{+2}$  présents sur les sites de la sciure sont les principaux ions échangés au cours de l'adsorption et que par conséquent l'échange inverse peut avoir lieu lorsque l'adsorbant est mis en contact avec des solutions de chlorure de calcium.

La figure (III.10) montre que le pourcentage de désorption du plomb augmente avec l'accroissement de la concentration de chlorure de calcium. Cela traduit l'affinité du calcium plus forte que celle du plomb pour les sites de surface dont le plomb est désorbé. Il existe donc des sites qui ont plus d'affinité pour le calcium que pour le plomb. Ceci indique la réversibilité du phénomène de fixation du métal et permet de valider le mécanisme d'adsorption de type échange d'ions.

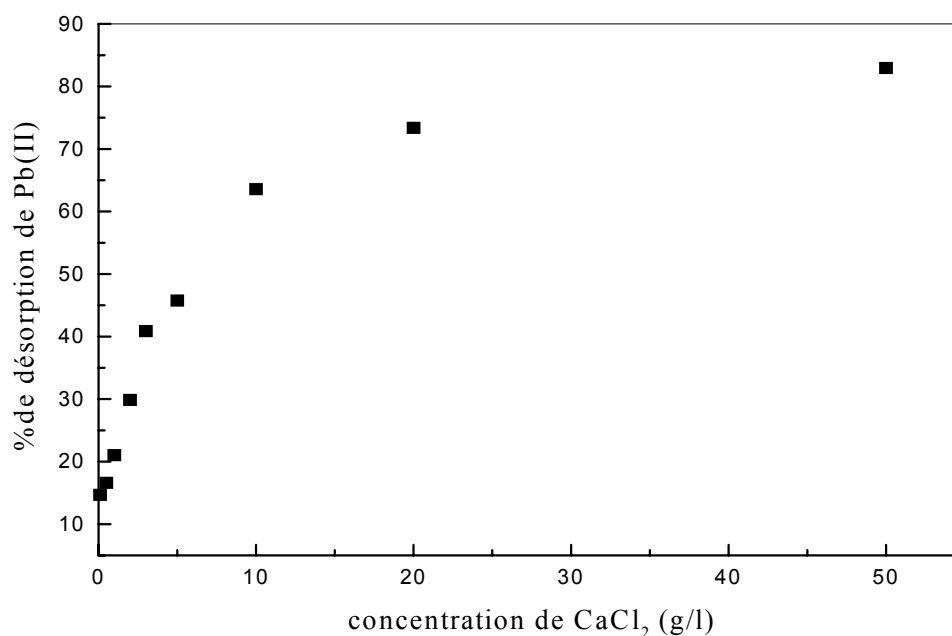


Figure III.10 : Evolution du pourcentage de plomb relargué en fonction de la concentration de CaCl<sub>2</sub>

### III.4 2. Désorption du plomb fixé sur la bentonite

Pour étudier la désorption du plomb fixé sur la bentonite, nous avons utilisé deux agents d'éluion : HCl et NaCl

Les concentrations des solutions de HCl et NaCl varient, respectivement, de 0,05 à 1M, Et de 0,5 à 200 g/l.

Pour réaliser cette étude, nous avons mis en contact 0,1 g de bentonite contaminée par le plomb, avec 100 cm<sup>3</sup> de solution de régénération pendant 2 heures et sous agitation constante.

Le pourcentage de désorption du plomb, exprimant la quantité de métal désorbé par rapport à celle fixée sur la bentonite, en fonction de la concentration de HCl et NaCl, est représenté sur les figures III. 11 et III.12 respectivement.

L'examen de ces figures montre que la solution d'acide chlorhydrique est plus performante que celle de chlorure de sodium. Ce qui peut être expliqué par la stabilité des ions Pb<sup>+2</sup> en milieu acide, ou encore, par l'affinité des ions H<sup>+</sup> plus forte que celle des ions Pb<sup>+2</sup> pour les sites d'échange. Cette conclusion concorde avec l'hypothèse avancée dans la partie (III.1.3).

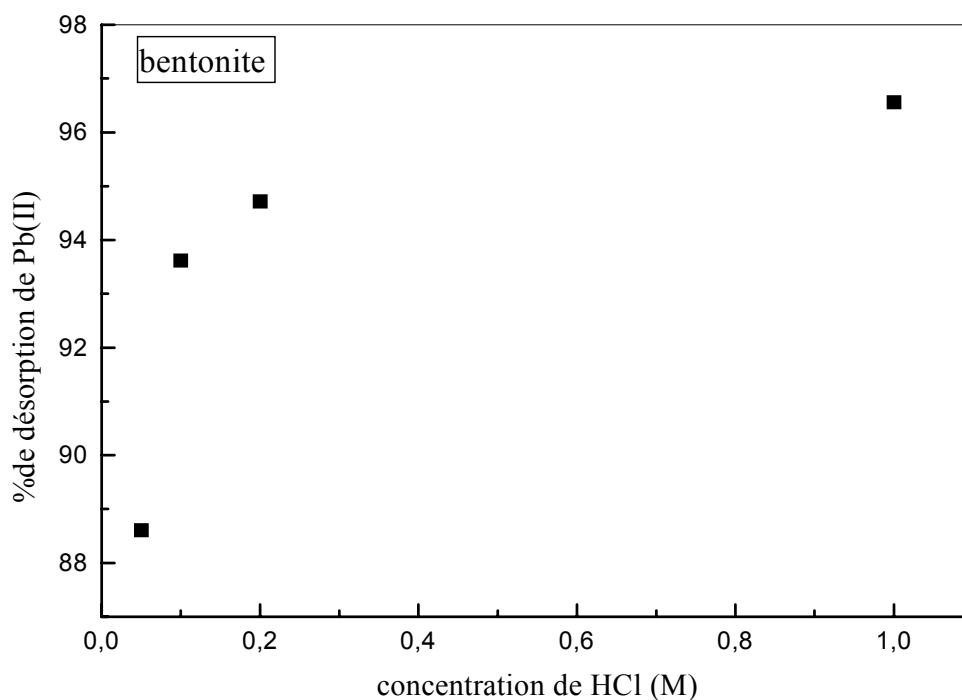


Figure III.11 : Evolution du pourcentage de plomb relargué en fonction de la concentration de HCl

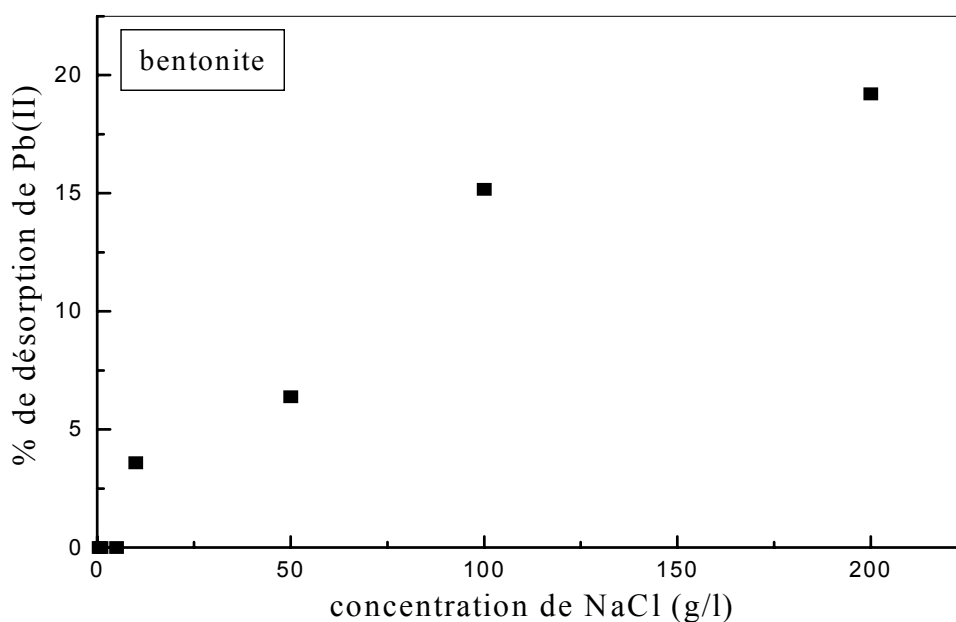


Figure III.12 : Evolution du pourcentage de plomb relargué en fonction de la concentration de NaCl

### III.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

La variation de l'enthalpie libre standard

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.1})$$

se rattache à la constante d'équilibre  $K$  par la relation

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre peut être assimilée au coefficient de distribution  $K_d$  du soluté entre les deux phases solide (adsorbant) et liquide (solution). On pourra donc écrire

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad (\text{III.3})$$

ou encore en tenant compte de la relation (III.1)

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $\ln K_d$  en fonction de  $(1/T)$  (figures III.13 (a et b)) sont groupés dans le tableau III.3.

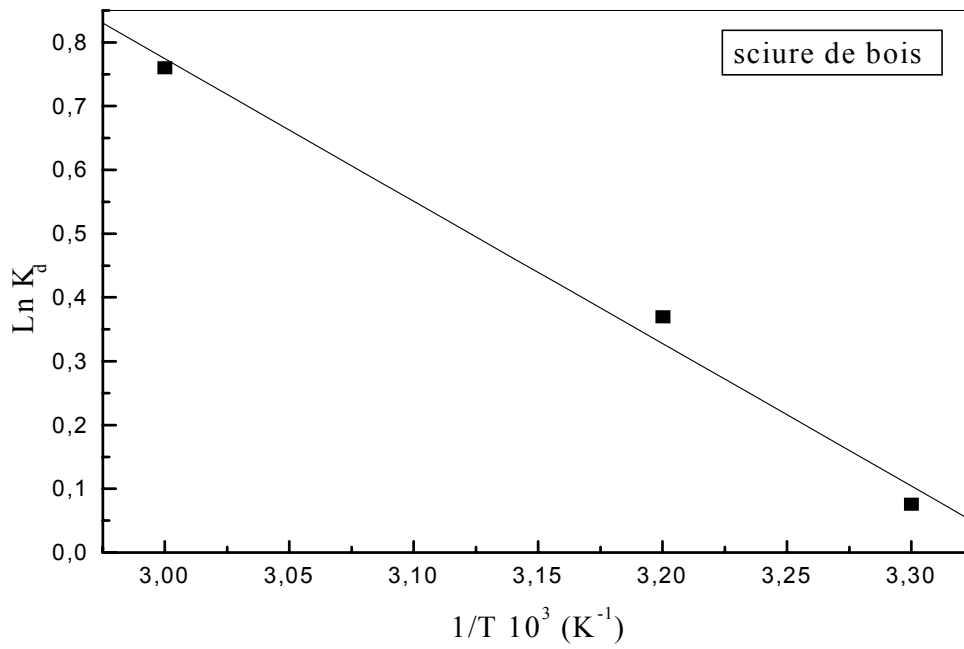


Figure III.13.a : Variation de  $\text{Ln } K_d$  en fonction de  $1/T$

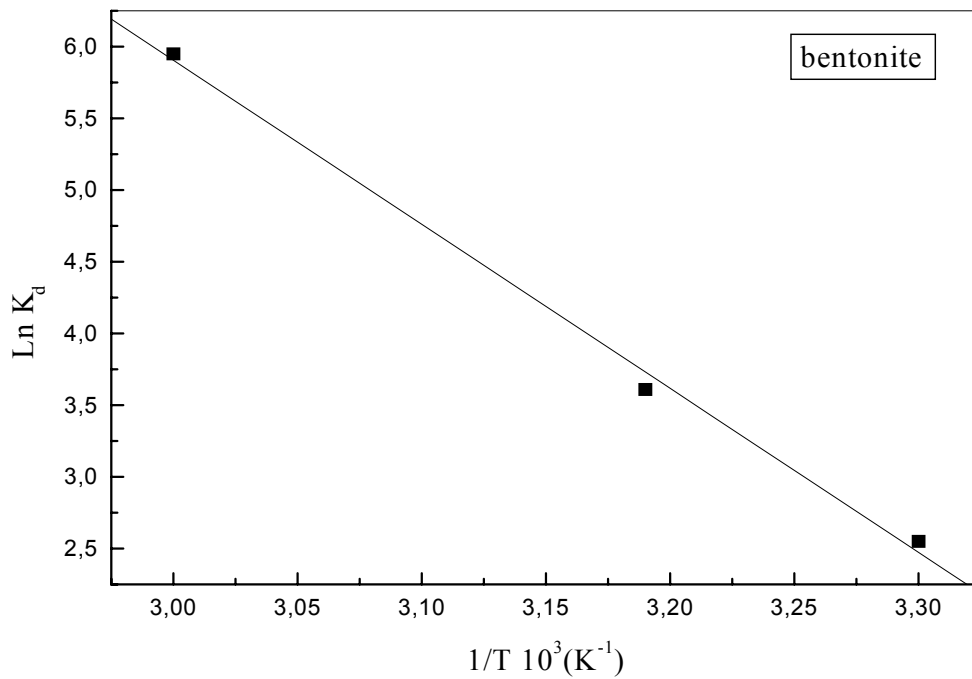


Figure III.13. b : Variation de  $\text{Ln } K_d$  en fonction de  $1/T$

Tableau III.3: Grandeurs thermodynamiques

Adsorbant	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)		
			T= 300K	T= 313K	T= 333K
Sciure de bois	18,577	62,172	-0,074	-0,882	-2,126
Bentonite	95 ,192	334,710	-5,221	-9,572	-16,266

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  signifient que la réaction de fixation du plomb sur les deux supports est donc endothermique.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre signifient que l'adsorption du plomb sur la sciure de bois et la bentonite est spontanée.

Enfin, les valeurs positives de l'entropie standard d'adsorption révèlent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption, et par conséquent, l'affinité des adsorbants envers les ions Pb(II).

### III.6. EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION

Pour étudier l'équilibre isotherme d'adsorption du plomb par chacun des deux adsorbants considérés, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des métaux sur des supports d'origines minérale et végétale.

#### 1. Application du modèle de Langmuir

Rappelons que la forme linéaire du modèle de Langmuir (I.2) s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

La représentation graphique de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  illustrée par les figures III.14 (a et b), donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention des paramètres  $q_m$  et  $b$ , respectivement.

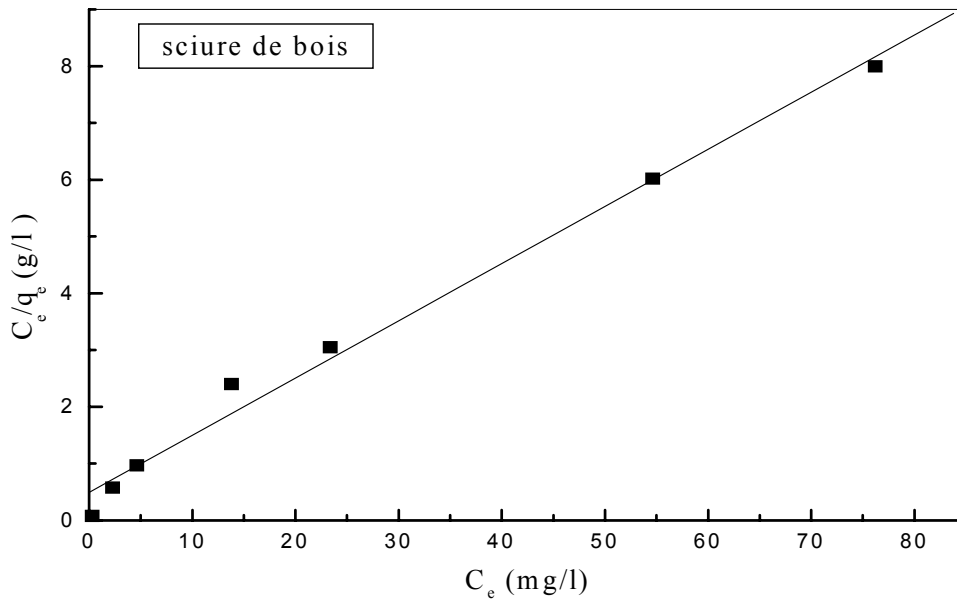


Figure III.14.a : Application du modèle de Langmuir au système Pb(II)-sciure de bois

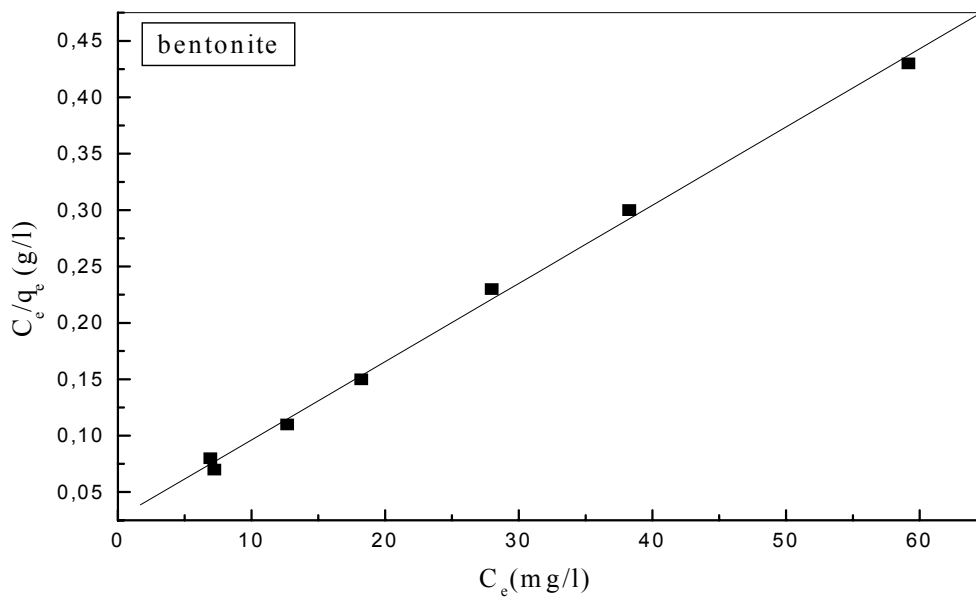


Figure III.14.b: Application du modèle de Langmuir au système Pb(II)-bentonite

Les constantes de Langmuir des systèmes « Pb (II)-sciure de bois » et « Pb(II)-bentonite » sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs des constantes de Langmuir

Adsorbant	$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$
Sciure de bois	9,93	0,204	0,994
Bentonite	144,30	0,257	0,998

Nous constatons que la bentonite présente une capacité d'adsorption maximale supérieure à celle de la sciure de bois.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir peuvent être exprimé par une constante adimensionnelle  $R_L$ , [37, 50] donnée par l'équation (III.5).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{III.5})$$

Où  $b$  est la constante de Langmuir (l/mg) et  $C_0$ , la concentration initiale de la solution de nitrate de plomb (mg/l).

Cette constante décrit le type d'isotherme. En effet l'adsorption est :

- défavorable pour  $R_L > 1$
- linéaire pour  $R_L = 1$
- favorable pour  $0 < R_L < 1$
- irréversible pour  $R_L = 0$ .

Les valeurs de  $R_L$ , calculées pour la sciure de bois et la bentonite, sont égales à 0,046 et 0,026, respectivement. Ces résultats indiquent que l'adsorption du plomb par les deux supports étudiés est favorable.

## 2. Application du modèle de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich écrit sous la forme logarithmique (I.4), que nous reproduisons ci-dessous

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

permet de déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$ , à partir de la droite représentant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (figures III.15.a et III.15.b).

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III.5.

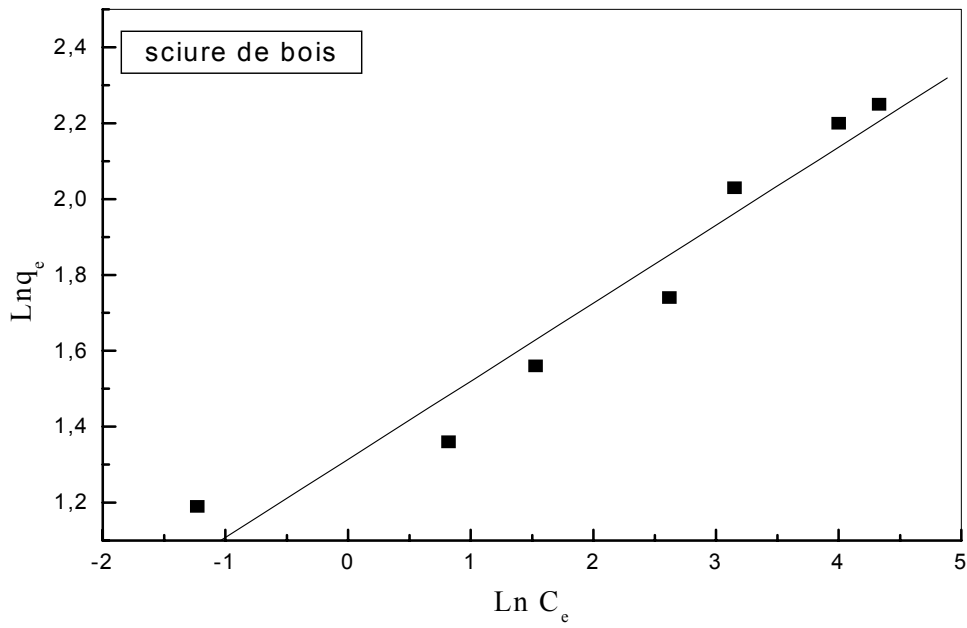


Figure III.15.a : Application du modèle de Freundlich au système Pb(II)-sciure de bois

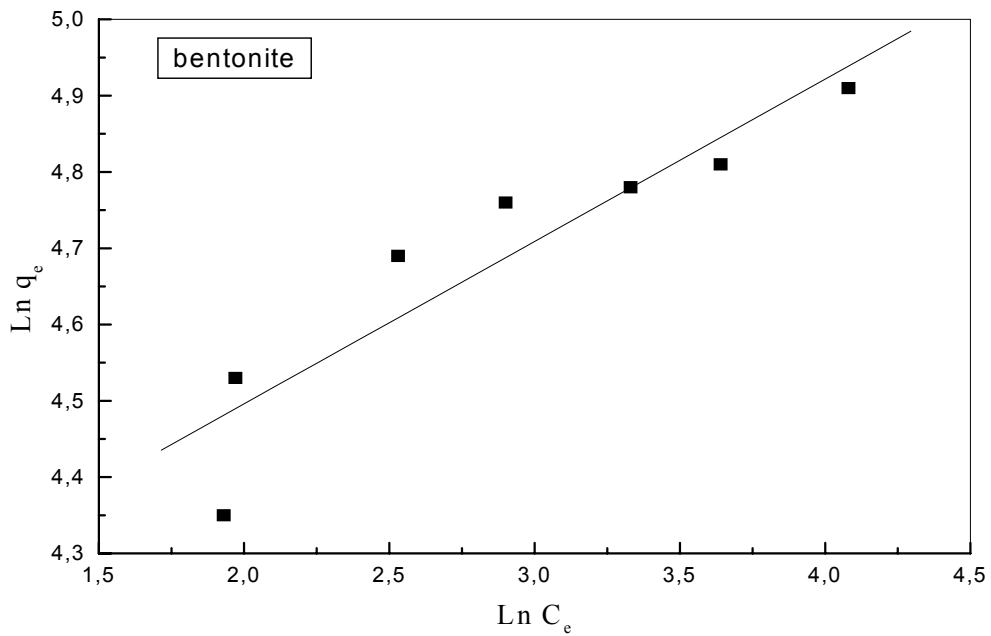


Figure III.15.b : Application du modèle de Freundlich au système Pb(II)-bentonite

Tableau III.5 : Valeurs des constantes de Freundlich

Adsorbant	K	n	R <sup>2</sup>
Sciure de bois	3,721	4,860	0,970
Bentonite	58,570	4,697	0,921

Les valeurs de n situées entre 1 et 10, montrent que l'adsorption des ions Pb<sup>+2</sup> sur les deux adsorbants est favorable [50].

### 3- Comparaison des deux modèles

L'examen des résultats obtenus montre que le modèle de Langmuir est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, les valeurs des coefficients de corrélation des systèmes « Pb(II)-sciure de bois » et Pb(II)-bentonite », sont égales à 0,998 et 0,994, respectivement.

L'isotherme de Freundlich quant à elle, présente un écart notable par rapport aux résultats expérimentaux des deux systèmes.

## III.7. ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

La vitesse de transfert de la réaction d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert). On admet que se sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [52].

A partir de modèles mathématiques de diffusion basés sur les lois de Fick, nous nous sommes proposés de déterminer, pour chacun des deux supports, les différents paramètres liés à la cinétique du transfert du plomb au cours d'une opération d'adsorption.

### III.7.1. Détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption

Nous avons appliqué à chacun des deux systèmes choisis les modèles de cinétiques de premier ordre (I.17) et de deuxième ordre (I.18).

Lorsque l'équation relative à l'ordre 1 est appliquée aux résultats du système « Pb(II)-bentonite », nous constatons que l'évolution de  $\log [(q_e - q_t)/q_e]$  en fonction du temps est représentée par une droite (figure III.16). La cinétique de la réaction d'adsorption de ce système est donc du premier ordre. La constante de vitesse  $K_1$  déduite de la pente de la droite est égale à  $21,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . A titre indicatif, **PANDAY et coll.** [3] ont obtenu une valeur de  $8,94 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , relative à l'adsorption de Cu (II) sur les cendres volantes. **Abdelouahab et coll.** ont trouvé des valeurs de  $K_1$  variant respectivement de  $11,87 \cdot 10^{-2}$  à  $17,17 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et de  $12,39 \cdot 10^{-2}$  à  $17,81 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour l'adsorption de Cd et Zn sur différentes argiles bentonitiques. Une valeur de  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a été obtenue par **Gupta et coll.** [37], pour l'adsorption du plomb par la boue rouge.

La cinétique du système « Pb-sciure de bois » est par contre bien décrite par l'équation relative à l'ordre 2 ; en effet, nous constatons que la variation de  $t/q_t$  en fonction du temps est linéaire (figure III.17) ce qui signifie que la cinétique de ce couple est du second ordre. La valeur de la constante de vitesse  $K_2$  déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite, est égale à  $0,055 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Les travaux de **Rengaraj et coll.** [53] concernant l'adsorption du cuivre sur des résines, ont montré que cette constante est de l'ordre de  $0,0337 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

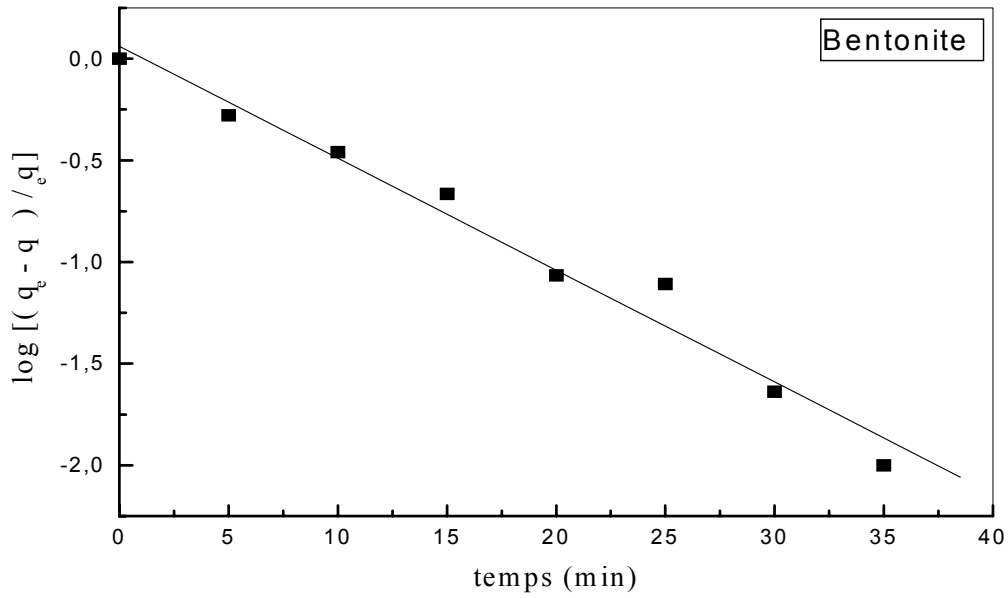


Figure III.16 : Application du modèle cinétique du premier ordre au système « Pb(II)-bentonite »

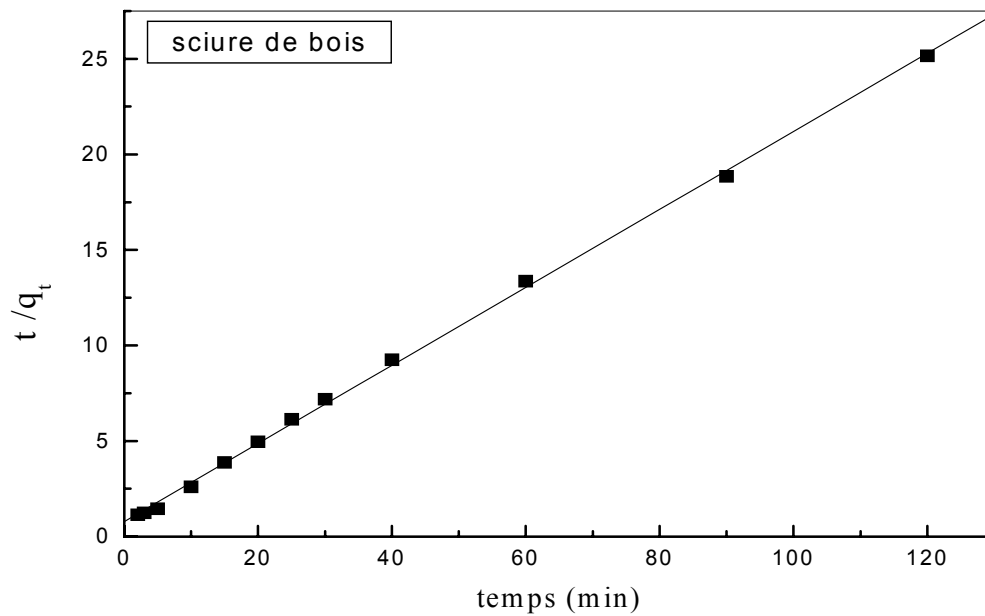


Figure III.17 : Application du modèle cinétique du deuxième ordre au système « Pb(II)- sciure de bois »

### III.7.2. Détermination du coefficient de transfert de matière extragranulaire

Le coefficient de transfert de matière externe  $\beta$  est donné par l'équation (I.7) rappelée ci-dessous :

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = -\beta S t$$

Il est déterminé, graphiquement à partir de la pente de la droite représentant  $\text{Ln} (C/C_0)$  en fonction du temps à  $t \rightarrow 0$  (figures III.18 a et b).

Les valeurs des coefficients de transfert de matière externe sont égales à  $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  et  $3,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  pour la sciure de bois et la bentonite respectivement. Nous constatons que le transfert de matière externe est plus important dans le cas de la bentonite.

D'après les résultats de **Gupta et coll.** [37], ce coefficient est égal à  $13,70 \cdot 10^{-5} \text{ cm. s}^{-1}$  dans le cas de l'adsorption du plomb par la boue rouge. Une valeur de  $3,89 \cdot 10^{-2} \text{ cm. s}^{-1}$  est obtenue par Panday et coll. [3] pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{+2}$  par les cendres.

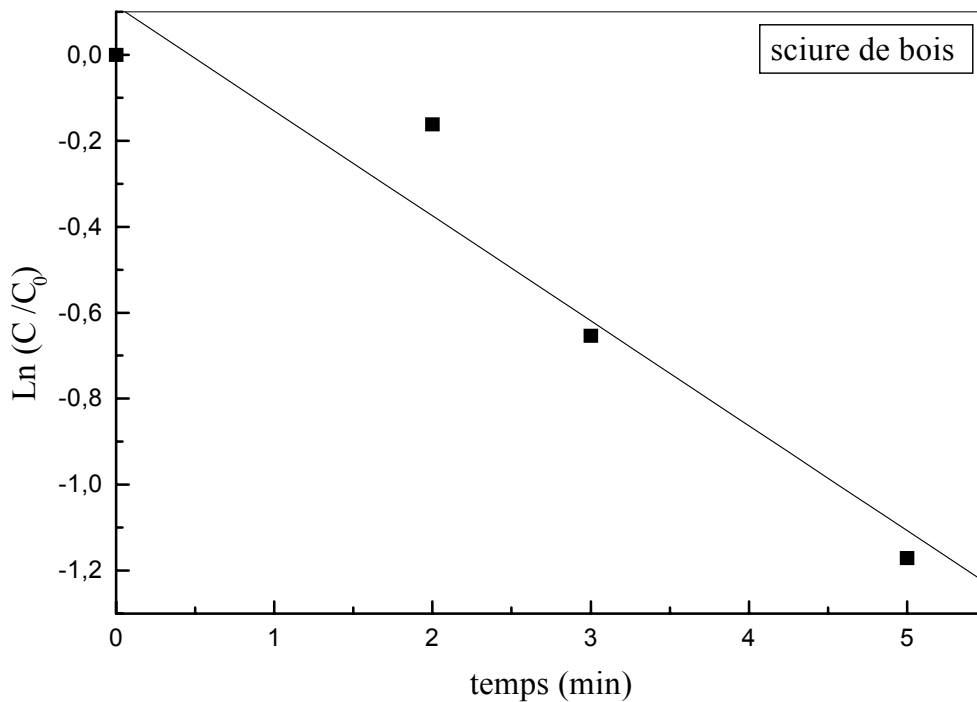


Figure III.18.a : Détermination du coefficient de transfert de matière externe du système « Pb-sciure de bois »

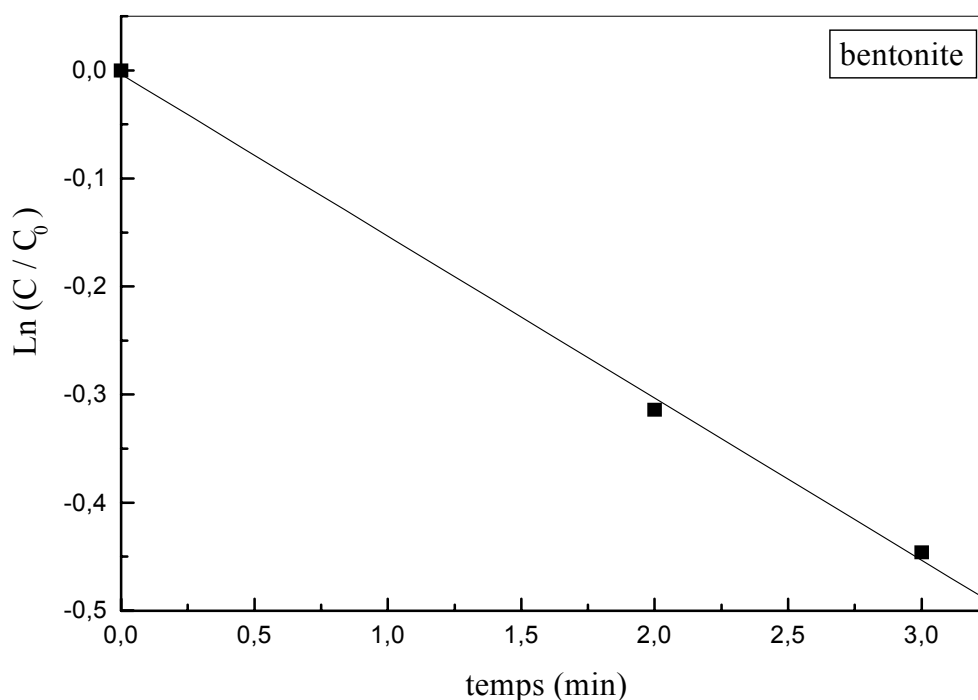


Figure III.18.b : Détermination du coefficient de transfert de matière externe du système « Pb-bentonite »

### III.7.3. Détermination du coefficient de diffusion intragranulaire

#### 1. Temps courts

Les figures III.19 a et b représentent les quantités de plomb adsorbé en fonction de la racine carrée du temps, c'est donc la représentation de l'équation (I.16) qui permet de déterminer les coefficients de diffusion pour les temps courts.

L'étape diffusionnelle des temps courts, permet de déterminer la constante de vitesse de diffusion, d'après la relation de Weber et Morris citée par Meunier et coll. [33].

$$K_i = \frac{12q_e}{d_p} (D/\pi)^{0,5} \quad (\text{III.6})$$

Les valeurs des coefficients ainsi que les constantes de vitesse de diffusion des deux adsorbants sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Valeurs des coefficients et des constantes de vitesse de diffusion

Adsorbant	D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	K <sub>i</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .s <sup>-0,5</sup> )
Sciure de bois	8,14 10 <sup>-9</sup>	0,165
Bentonite	6,2.10 <sup>-9</sup>	2,411

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues pour les deux adsorbants considérés, sont du même ordre et sont en accord avec celles obtenues dans la littérature. En effet, des

valeurs égales respectivement à  $9,02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $6,58 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  ont été trouvées par **Gupta et coll.** [37] pour l'adsorption du plomb et du chrome par la boue rouge à une température de  $30^\circ\text{C}$ . Les travaux de Abdelwahab et coll. ont montré que la diffusivité varie de  $1,3 \cdot 10^{-9}$  à  $6,9 \cdot 10^{-9}$  et de  $3,6 \cdot 10^{-9}$  à  $14,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , pour l'adsorption de Cd(II) et Zn(II) respectivement, par différentes argiles bentonitiques.

De leur part, **Renaraj et coll.** [53], ont montré que la constante de vitesse de diffusion varie de  $0,109$  à  $0,161 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-0,5}$  pour l'adsorption du cuivre sur des résines.

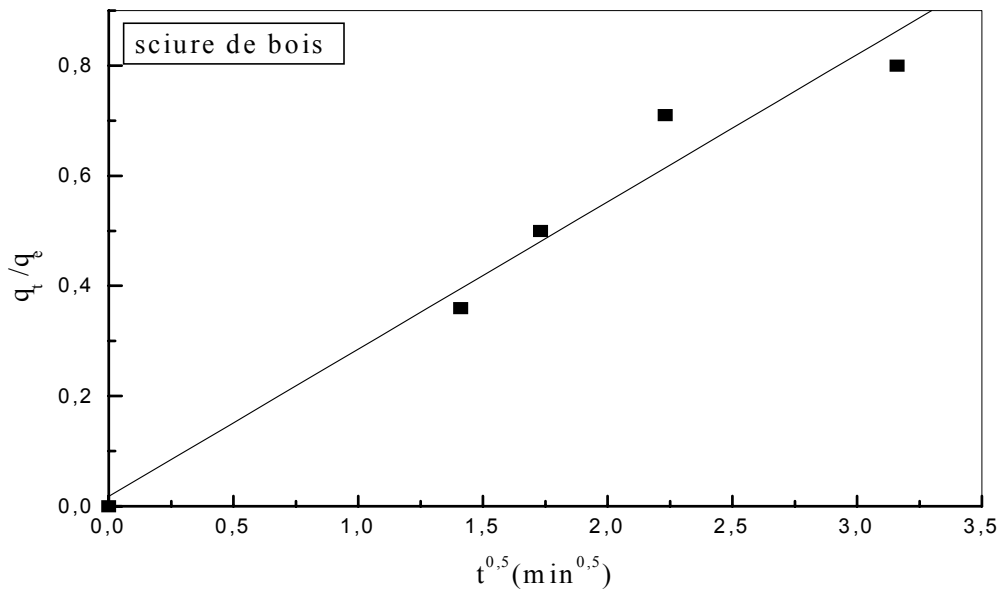


Figure III.19.a : Détermination du coefficient de diffusion pour les temps courts

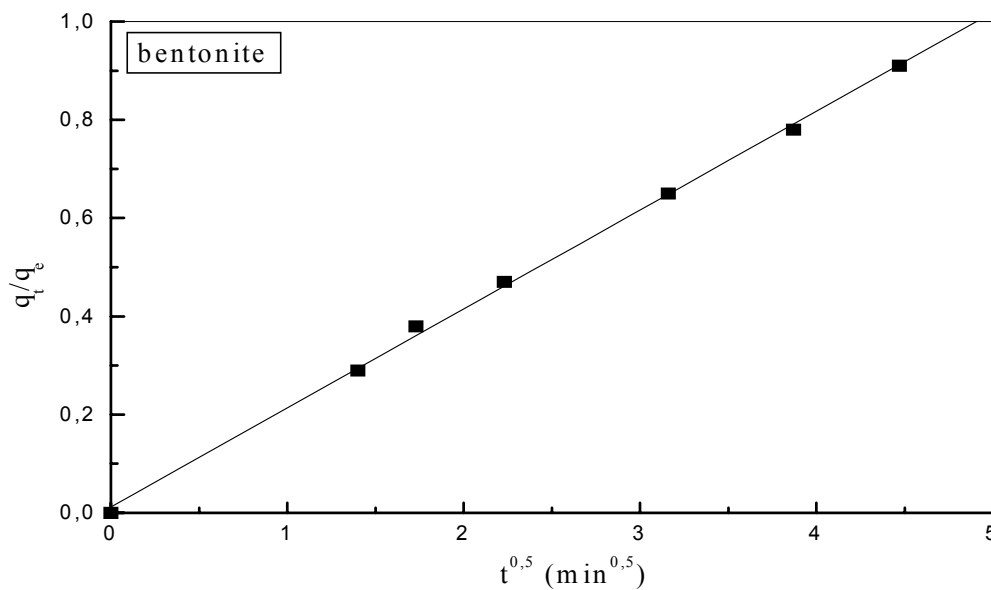


Figure III.19.b : Détermination du coefficient de diffusion pour les temps courts

## 2. Temps longs

L'application de la relation (I.15) aux résultats expérimentaux permet de déterminer graphiquement les coefficients de diffusion intraparticulaire pour les temps longs. En effet la représentation de  $\ln[(q_e - q)/q_e]$  en fonction du temps donne une droite (figures III.20 (a) et b)) dont la pente conduit à l'obtention de ces coefficients.

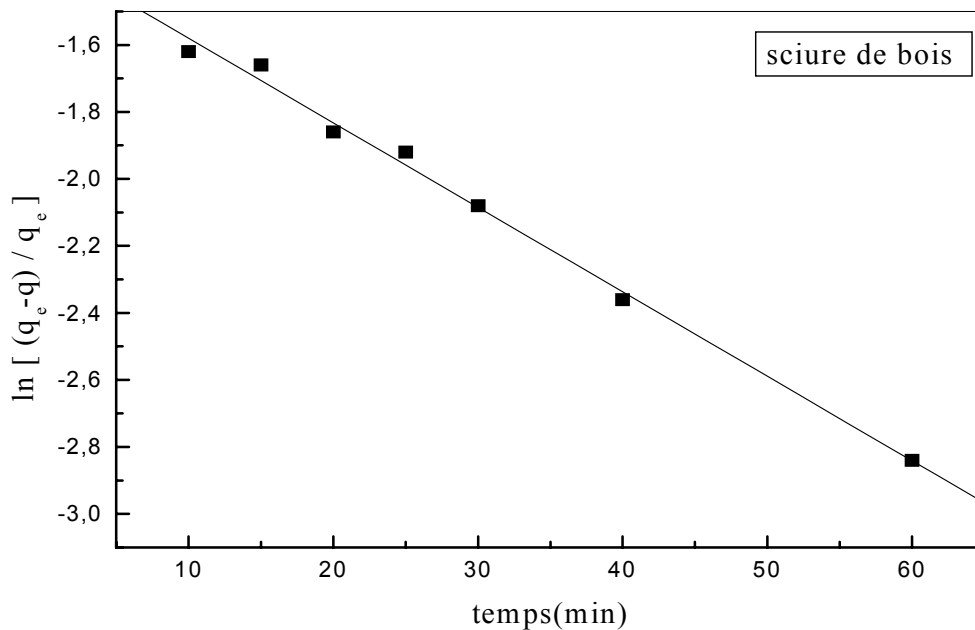


Figure III.20.a : Détermination du coefficient de diffusion pour les temps longs

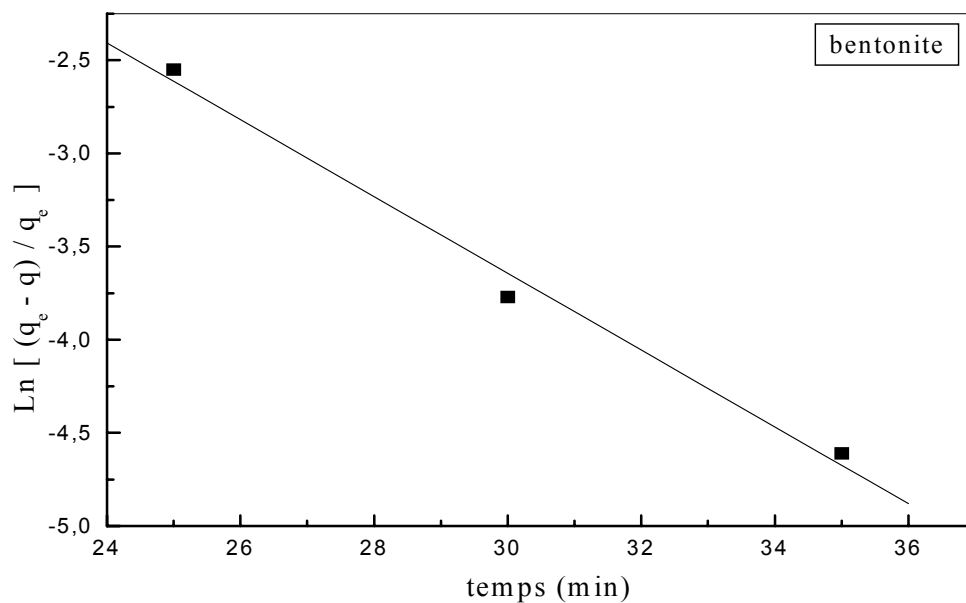


Figure III.20.b : Détermination du coefficient de diffusion pour les temps longs

Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire des deux adsorbants sont égales à  $3,34.10^{-9}$  et  $3,65.10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  pour la sciure de bois et la bentonite respectivement.

Ces valeurs, montrent que le phénomène d'adsorption relatif aux deux systèmes est contrôlé par la diffusion extragranulaire et la diffusion intragranulaire.

### III.8. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE Pb(II) PAR LA SCIURE DE BOIS

Pour une réaction d'ordre 2, la loi cinétique qui gouverne le procédé global de fixation de Pb(II) sur la sciure de bois s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.6})$$

$q_t$  et  $q_e$  représentent les quantités respectives d'ions Pb(II) adsorbés par unité de masse de sciure de bois au temps  $t$  et à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $K$  est la constante de vitesse globale d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Après séparation de variables et intégration entre :  $t = 0$  et  $t = t$  ;  $q_t = 0$  et  $q_t = q_t$  on obtient :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{Kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{III.7})$$

Dans ce qui suit, le produit  $Kq_e^2$  représentant la vitesse initiale d'adsorption, sera notée  $h$ . Ecrite sous sa forme linéaire, l'équation (III.7) s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.8})$$

L'application de la relation III.8 aux résultats expérimentaux relatifs à l'étude cinétique menée à différentes concentrations de plomb (figure III.21) et de sciure de bois (figure III.22) donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.

Les valeurs de  $q_e$  et  $K$ , déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ , sont rassemblées dans les tableau III.7 et III.8.

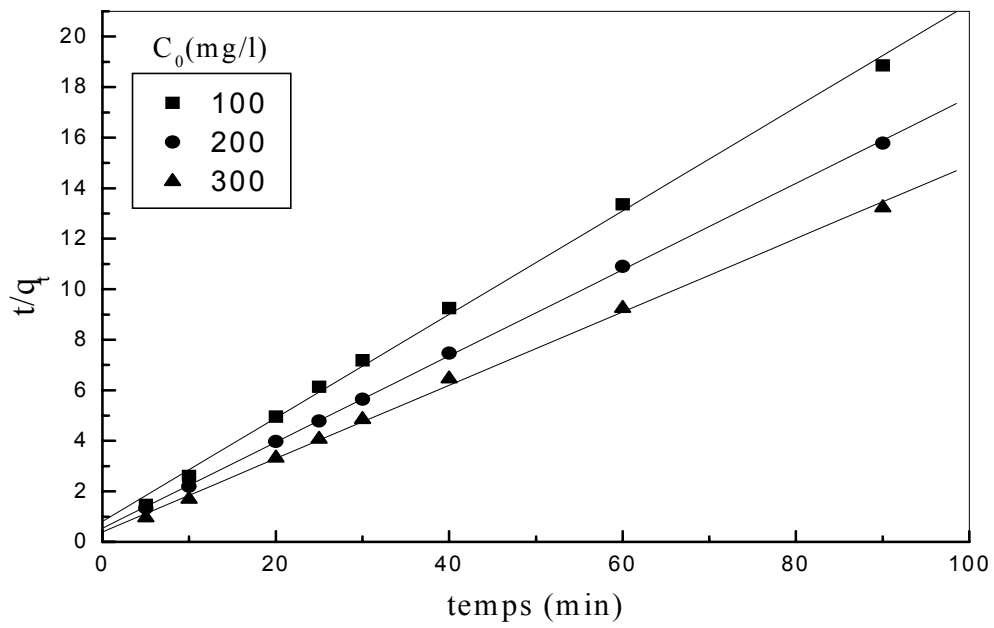


Figure III.21: Cinétique du second ordre pour différentes concentrations initiales de plomb

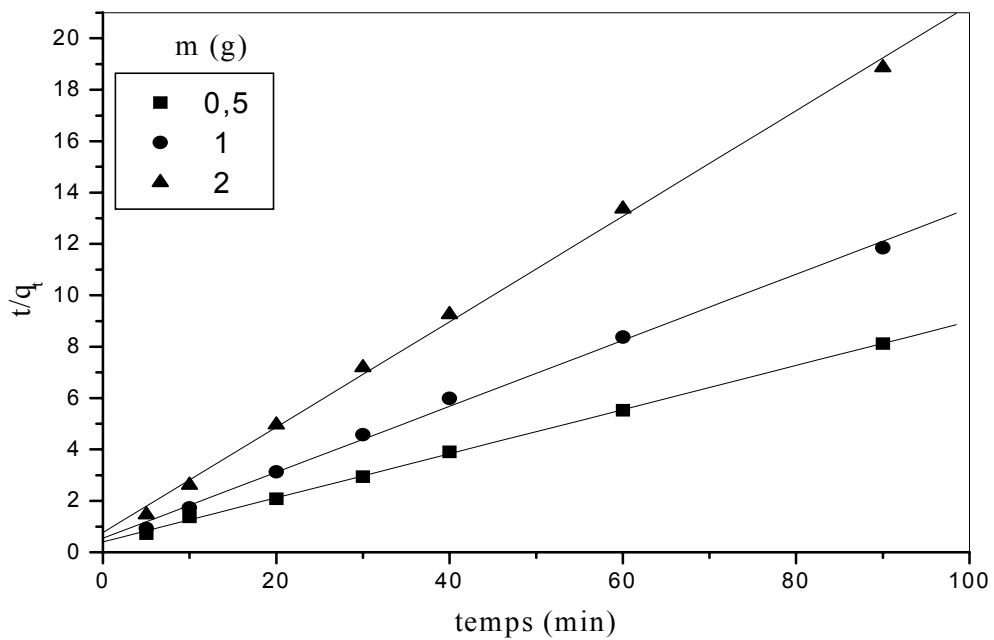


Figure III.22: Cinétique du second ordre pour différentes masses de sciure de bois

Tableau III.7: Valeurs des constantes de vitesse et de quantités de Pb(II) adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations initiales.

$C_0$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
100	4,8	0,055
200	5,9	0,053
300	6,9	0,050

Tableau III.8: Valeurs des constantes de vitesse et de quantités de Pb(II) adsorbé à l'équilibre pour différentes masses de sciure de bois.  $C_0 = 100$  mg/l

$m$ (g)	$q_e$ (mg/g)	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
0,5	11,08	0,018
1	7,59	0,031
2	4,8	0,055

Ces résultats montrent que l'adsorption du plomb par la sciure de bois dépend, aussi bien de la teneur initiale en soluté que de la concentration de l'adsorbant.

Dans ce qui suit, nous tenterons d'établir des corrélations mathématiques de prédiction basées sur la relation (III.8) et mettant en évidence l'effet des concentrations de Pb(II) et de la sciure de bois.

Nous présentons ci-dessous chacun des deux modèles établis à l'aide de programmes écrits en langage Pascal.

### III.8.1. Modèle de prédiction basé sur la concentration initiale de Pb(II)

L'évolution linéaire de  $\frac{1}{q_e}$ ,  $\frac{1}{K}$  et  $\frac{1}{h}$  en fonction de  $(1/C_0)$  permet d'écrire :

$$\frac{1}{q_e} = A_q + B_q \left( \frac{1}{C_0} \right) \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{1}{K} = A_K + B_K \left( \frac{1}{C_0} \right) \quad (\text{III.10})$$

$$\frac{1}{h} = A_h + B_h \left( \frac{1}{C_0} \right) \quad (\text{III.11})$$

On peut donc écrire :

$$q_e = \frac{C_0}{A_q C_0 + B_q} \quad (\text{III.12})$$

$$K = \frac{C_0}{A_K C_0 + B_K} \quad (\text{III.13})$$

$$h = \frac{C_0}{A_h C_0 + B_h} \quad (\text{III.14})$$

L'application de la méthode des moindres carrés aux relations III.9, III.10 et III.11, conduit à l'obtention de systèmes d'équations linéaires à deux inconnues dont la résolution numérique mène à la détermination des coefficients  $A_q$ ,  $B_q$ ,  $A_K$ ,  $B_K$ ,  $A_h$ ,  $B_h$ . L'organigramme relatif au programme réalisé pour établir ce modèle est représenté par l'organigramme 1; les étapes de calcul sont données en annexe (A 5).

Sur la base des valeurs des différents coefficients et des relations III.8, III.12, III.13 et III.14, le modèle mathématique permettant de prédire les quantités adsorbées à  $t$  donné en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter s'écrit :

$$q_t = \frac{C_0 t}{53,508 + 0,260 C_0 + (9,108 + 0,118 C_0) t} \quad (\text{III.15})$$

Les courbes expérimentales et celles relatives au modèle établi (figure III.23) montrent que l'accord entre les valeurs calculées et les points expérimentaux est satisfaisant ; en effet, l'erreur moyenne ne dépasse pas 5,8%.

Par ailleurs, le tableau III.9 où nous avons groupé les valeurs des vitesses initiales d'adsorption expérimentales et calculées montre que la vitesse initiale d'adsorption, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement, ou la compétition d'un nombre plus grand d'ions pour le même nombre de sites d'échange. Il faut noter que l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et simulées par le modèle est de 3,2 %.

Tableau III.9: Comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées par le modèle

$C_0$ (mg / l)	$h_{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$h_{\text{modèle}}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
100	1,267	1,257
200	1,810	1,895
300	2,380	2,280

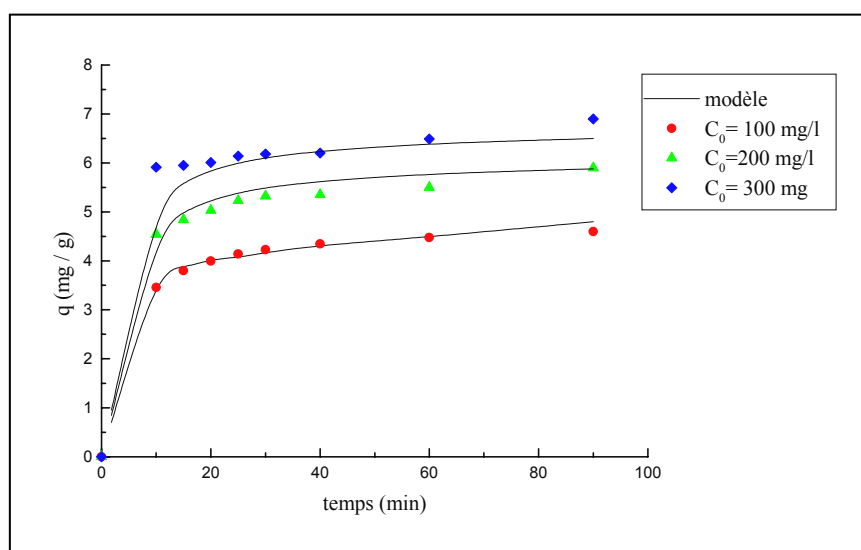
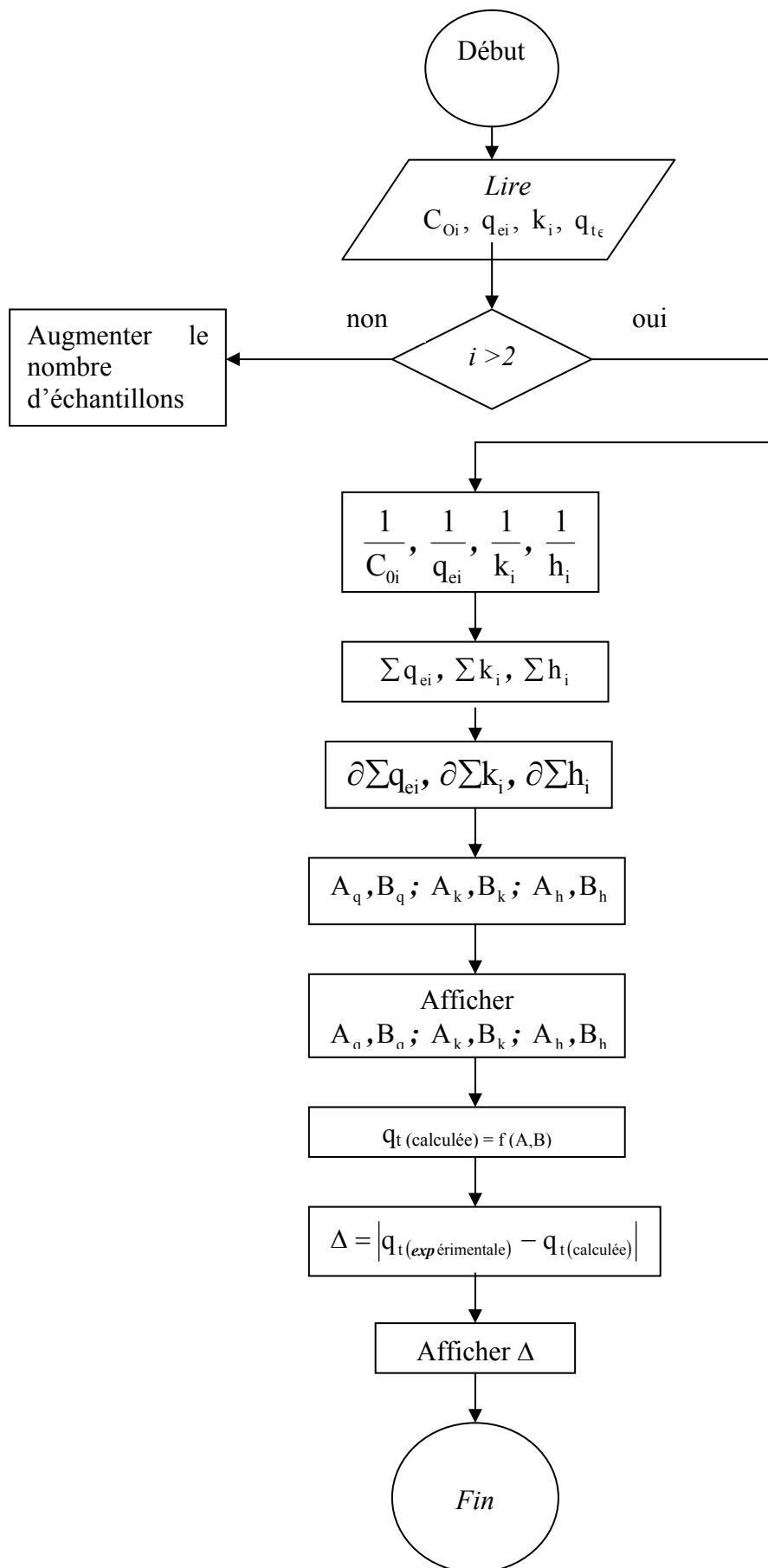


Figure III.23: Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le modèle

Organigramme 1 :



### III.8.2. Modèle de prédiction basé sur la concentration de la sciure de bois

L'évolution de  $q_e$  et  $K$  en fonction de la masse d'adsorbant, s'écrit sous la forme :

$$q_e = b_q \cdot m_s^{a_q} \quad (III.16)$$

$$K = b_k \cdot m_s^{a_k} \quad (III.17)$$

L'application de la méthode des moindres carrés aux relations (III.16 et III.17) conduit à l'obtention de deux systèmes d'équations:

$$f(a_q) = 0 ; b_q = g(a_q)$$

et

$$f(a_k) = 0 ; b_k = g(a_k)$$

Les étapes de détermination de ces systèmes sont représentées en annexe (A6).

Les fonctions  $f(a_q)$  et  $f(a_k)$  sont résolues par la méthode de dichotomie suivant l'organigramme 2.

Le modèle mathématique permettant de prédire les quantités adsorbées à  $t$  donné en fonction de la masse d'adsorbant s'écrit :

$$q_t = \frac{t}{1 + \frac{t}{(0,029626 \cdot m_s^{0,884096})(7,63705 m_s^{-0,636957})^2} + \frac{t}{7,63705 m_s^{-0,636957}}} \quad (III.18)$$

Sur la figure (III.24) représentant la variation des quantités adsorbées en fonction du temps, nous avons comparé les valeurs expérimentales à celles calculées à l'aide du modèle établi. L'écart moyen entre ces valeurs varie entre 4 et 6,3%.

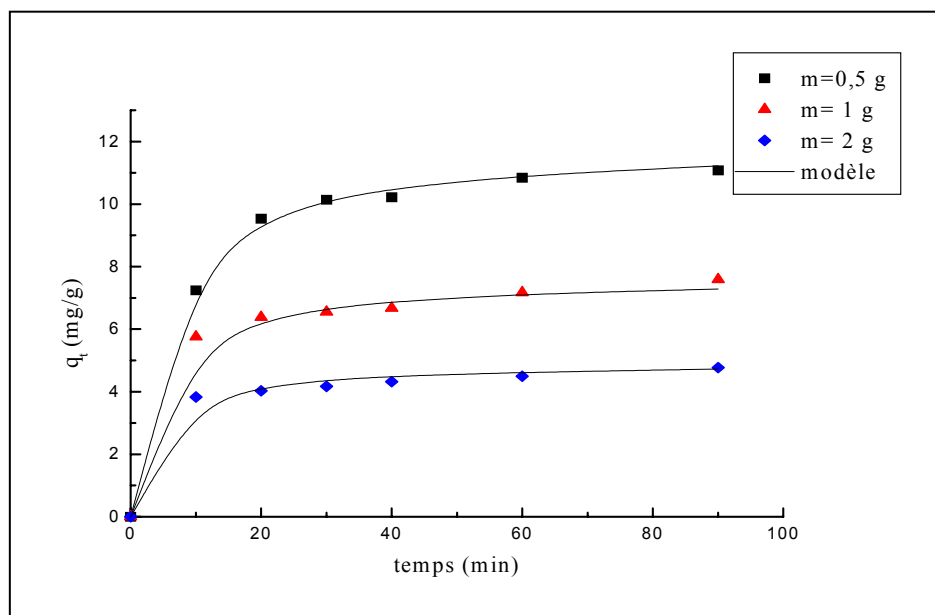


Figure III.24: Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le modèle

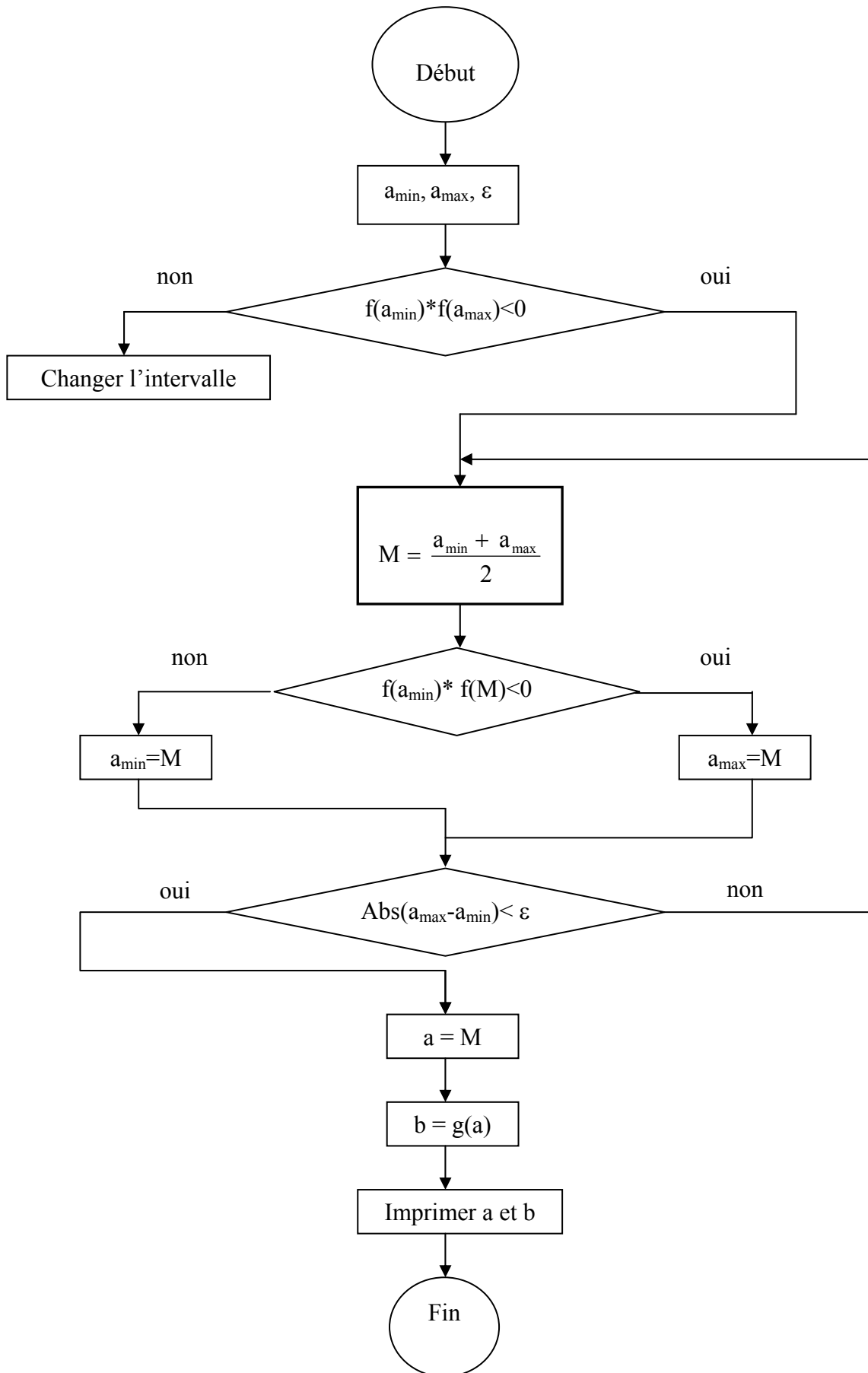
Nous présentons dans le tableau III.10 les valeurs expérimentales et calculées, des vitesses initiales d'adsorption. L'écart moyen entre ces valeurs a été estimé à 3,42 %.

Tableau III.10: Comparaison des valeurs expérimentales avec  
Celles calculées par le modèle

m (g)	$h_{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$h_{\text{modèle}}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0,5	2,27	2,20
1	1,73	1,78
2	1,32	1,26

Nous remarquons aussi, que la vitesse initiale d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour la même concentration de polluant, le nombre de sites d'échange augmente, d'où la diminution de l'encombrement des ions à la surface d'échange.

Organigramme 2 :



**CONCLUSION  
GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

En choisissant de travailler avec la bentonite et la sciure de bois, produits algériens disponibles et peu coûteux, nous avons voulu apporter notre contribution à l'extension de leur emploi dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels chargés des métaux lourds.

Le traitement à l'acide sulfurique, appliqué aux deux adsorbants dans le but d'améliorer leurs caractéristiques physico-chimiques, s'est traduit par une réduction notable de leur capacité de fixer le plomb. La suite de ce travail a donc été réalisée avec les adsorbants à leur état naturel.

L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'élimination des ions de plomb. Des temps d'équilibre de 90 et 40 minutes ont été notés, pour la sciure de bois et la bentonite, respectivement.

L'étude paramétrique de l'adsorption du plomb par la sciure de bois et la bentonite a permis de mettre en évidence la dépendance de leur efficacité des paramètres opératoires (pH, concentration initiale de plomb, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant, diamètre des particules, température et salinité).

En effet l'étude de l'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption du plomb, indique clairement de grandes rétentions des ions Pb(II) avec l'augmentation du pH. Les meilleures adsorptions ont été obtenues à pH 6, avec des taux de 97,8% et 96,7% pour la sciure de bois et la bentonite respectivement.

Par ailleurs, on note que la fixation de Pb(II) sur les deux supports adsorbants est favorisée aux températures élevées, et que des vitesses de 300 et 200 tr/min sont suffisantes pour assurer une meilleure diffusion du plomb dans la sciure de bois et la bentonite, respectivement. La présence des ions Na<sup>+</sup> dans la solution à traiter, induit une diminution significative de la capacité de la sciure de bois et de la bentonite, que l'on peut attribuer à la compétition des ions Na<sup>+</sup> pour les sites d'adsorption.

L'analyse thermodynamique montre que la fixation des ions de Pb<sup>2+</sup> aussi bien sur la bentonite que sur la sciure de bois d'eucalyptus est une réaction spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Elle révèle également une intensification du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption ( $\Delta S^\circ > 0$ ); ce qui explique l'affinité des deux supports adsorbants pour les ions de plomb.

Sur le plan fondamental, l'analyse de l'équilibre d'adsorption du plomb par la bentonite et la sciure de bois a été fondée sur le modèle de Langmuir qui décrit convenablement, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99, les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption isotherme du plomb par les deux supports.

Les quantités maximales adsorbées déterminées à partir de ce modèle, sont de 144 et 9,93 mg/g pour la bentonite et la sciure de bois, respectivement.

L'application de modèles cinétiques basés sur les lois de Fick, nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation du plomb sur chacun des deux supports considérés, de même que les paramètres liés aux résistances de transfert de matière externe et interne.

L'étude de la désorption du plomb fixé sur la sciure de bois d'eucalyptus, réalisée avec une solution de chlorure de calcium, montre la réversibilité du phénomène de fixation et par conséquent confirme un mécanisme de type échange d'ions.

Le relargage des ions  $Pb^{2+}$  fixés sur l'argile bentonitique a lieu en présence de solutions d'acide chlorhydrique. La régénération est optimale avec une solution acide molaire (1M).

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique, nous a permis d'établir deux modèles mathématiques permettant de prédire l'évolution des quantités de plomb adsorbé au cours du temps. Le premier, pour différentes concentrations initiales, et l'autre pour des masses d'adsorbant différentes.

Les points expérimentaux et les valeurs calculées à partir des modèles établis présentent une faible marge d'erreur. En effet, l'erreur moyenne se situe entre 3 et 5,8%, pour le premier, et, 4 et 6,3 % pour le deuxième.

Enfin, pour terminer, nous retranchons que la bentonite à l'état naturel est très efficace pour l'enlèvement du plomb des solutions aqueuses. La sciure de bois d'eucalyptus, possède des capacités d'adsorption comparables à celles des autres types d'adsorbants végétaux n'ayant subi aucun traitement. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude afin de trouver les agents chimiques adéquats pour améliorer la capacité de chacun des deux adsorbants de fixer les ions métalliques et particulièrement le plomb.

# **BIBLIOGRAPHIE**

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Y.S.HO and G. McKay, "The sorption of Lead (II) ions on peat". *Water Research* vol.33,N<sup>o</sup>.2, 578- 584 ,( 1999).
2. K. Kadirvelu, C. Namasivayam, "Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent; adsorption of Cd(II) from aqueous solution" . *Advances in Environmental Research* 7, 471- 478 (2003)
3. K.K. Panday, Gur Prasad and V.N.Sing "Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash" . *Water research* vol.19, N<sup>o</sup>.7, 869-873, (1985).
4. Nadhem K. Hamadi, Xiao Dong Chen, Mohammed M.Farid, Max G. Q. Lu. "Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust" . *Chemical Engineering journal* 84, 95- 105, (2001).
5. A. Mellah et S. Chegrouche "The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite". *Water Research* vol. 31, N<sup>o</sup>. 3, 621-629 (1997).
6. J. Marin and J. Ayele "Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust. Adsorption- desorption through column experiments" . *Environmental thechnology*, vol.24. 491- 502 (2003).
7. J. F. Blais, E. Salvano, F. Hammy et G. Mercier "Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux" . *J.Environ.Eng. Sci.*, Vol.1. 265-273, (2002).
8. Association française pour l'étude des eaux, centre national de documentation sur l'eau "Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales" Rapport N<sup>o</sup> 3, (1976).
9. Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. Association générale des hygiénistes et techniciens municipaux.
10. *Journal officiel de la république algérienne* N<sup>o</sup> 46, (1993).
11. J-F. Fiset, J-F. Blais, R. Ben cheick, R. Dayal Tyagi "Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois". *Revue des sciences de l'eau*, 13/ 3 323-347, (2001).
12. R. Dejardins, "Le traitement des eaux" Ed. de l'école polytechnique Montréal, 1990.
13. J. F. Blais, S. Dufresne et G.Mercier, "Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluent industriels".*Revue des sciences de l'eau*, 12/4, 687-711 (1999).
14. P. Dieverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot, "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents". Ed. Lavoisier, Paris, (1997).
15. Degremont, *Mémento technique de l'eau*, Degremont, 9<sup>eme</sup> édition, Tome 1, Lavoisier, (1989).

16. F. Meink, "Les eaux résiduaires industrielles", Ed. Masson, Paris, (1997).
17. Lenntch "Adsorption/ charbon actif, Wastewater ". Engineering; Metcl; Third edition, 317, (1991).
18. C. E. CHITOUR " physico-chimie des surfaces ", volume II Ed .OPU, Alger, (1992).
19. D. Tondeur "Adsorption des gaz". ENSIC- CNRS (1984).
20. Slaslima "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux. Approche théorique et expérimentale". Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
21. A. Neuveu, M. Gaspard. "La diffusion intraparticulaire dans clinoptilolite application aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ ". Water Research Vol. 19, N°. 5, 611- 618, (1984).
22. H. Spahn, E.U. Schluder, "The scale-Up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests II " Chem. Eng. Sci. 30, 539-548, (1975).
23. Vermeulen T et Douglas Levan M. "Adsorption an ion exchange". Perry's chemical engineers handbouk, section 16, 6<sup>ème</sup> edition, (1984).
24. Ruthven D. M. "Principales of adsorption and adsorption process", New york (1984).
25. J. M. vergnaud "Liquid Transport Process in polymeric Materials Modeling and industrial applications"
26. Louis Robert, "Adsorption". Technique de l'ingénieur, Traité Génie et Procédés chimiques. J 2730.
27. A.N. Selvano Rengaraj, Younghun Kim et Cheol Kyun Joo. "Batch Adsorptive Removal of Copper Ions in aqueous solutions by ion Exchange Resins : 1200H and IRN 97H ". Korean J. Chem. Eng., 21 (1), 187-194, (2004).
28. K.Anoop Krishan and TS Anirudhan "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon Prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies". Water S A vol.29 N°. 2 147-156, (2003).
29. M. Rachakornkij, S. Ruangchuay, P. Satidwattanaporn, and W. Paosawat. "Utilization of bagasse and bagasse fly Ash as adsorbent for removal of Lead from aqueous solution ". National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management ( NRC-EHWM), Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.
30. Y.S.HO, C.T. Huang. " Equilibrium sorption isotherme for metal ions on tree fern ". Process Biochemistry 37, 1421-1430, (2002).
31. S. H. Abdel-Halim, A. M. A. Shehata "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials". Chemistry Department, Faculty of science, Ain shams University, Abbassia, Cairo, Egypt. (2003).

32. N. Meunier, J. Araulandie, J. Blais. "Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells : effect of some parameters". *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 129, 693-698, (2003).
33. N. Meunier, M. Haberman, "Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les solutions acides". *Journal Environmental Engineering science*, 2 (1), 9-16, (2003).
34. S.H.Gharaibeh, WA'IL Y. Abu-el-sha'r and M.M.Al-kfahi. "Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products". *Water research* vol. 32, N<sup>o</sup>. 2, 498- 502,( 1998).
35. José Rivera-Utrilla, Maria A. Ferro-Garcia et Maria D. Mingorance. "Adsorption of lead on activated carbon from olive stones". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 36, 47-52, (1986).
36. Adeyinka A. Adeyiga, Liang Hu, Tina Greer "Removal of metal ions from wastewater With natural waste". *School of Engineering and Technology, Hampton University, Hampton, V A 23668*.
37. Vinodk. Gupta, Monika Gupta and Saurabh Sharma "Process development for the removal of Lead and chromium from aqueous solutions using Red mud- an aluminium industry waste ". *Water Research* vol.35 N<sup>o</sup>.5, 1125-1134, (2001).
38. C. K. Jain and Daya Ram "Adsorption of Lead and Zinc on bed sediments of the river Kali ". *Water research* vol.31. N<sup>o</sup>.1. 154-162,( 1997).
39. R.Naseem and S. S. Tahir "Removal of pb(II) from aqueous / acidic solutions by using bentonite as an adsorbent". *Water research* vol. 35, N<sup>o</sup>. 16, 3982- 3986. ( 2001).
40. J. Marin "Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'Epicia- Valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions" Thèse de doctorat, université de Limoges (2001).
41. J. Marin and J. Ayele "Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust. I.Study of the binding mechanism through batch experiments". *Environmental Technology*, vol.23 , 1157- 1171 (2002).
42. C. Abdelouahab, H. Ait- Amar, "Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles- cas du Cd (II) et Zn (II) " *Revue internationale des sciences de l'eau* , vol. 3, N<sup>o</sup> 2, 33- 40, (1987).
43. Bendjama Zoubida. "Sorptions du mercure par des bentonites algériennes activées ". Thèse de magister. Ecole nationale polytechnique, (1982).
44. S. Caillere et S. Henin, "Minéralogie des argiles ", Edition Masson et Cie, (1983).
45. George Millot, "Géologie des argiles ", Edition Masson et Cie (1964).
46. Bouras "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles. Synthèse et caractérisation" Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).

47. F. Kaouah, "Élimination sur quelques argiles kaolinitiques algériennes de quelques composés organiques azotés présents dans les eaux résiduaires industrielles", Thèse de magister, USTHB (1988).
48. C. Abdelouahab. "Élimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn(II)" Thèse de magister, U. S. T. H. B. (1987).
49. F. Mohellebi "Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ ". Thèse de magister E. N. P (1983).
50. Namasivayam and K. Kadirvelu "Agricultural solid wastes for the removal of heavy metal: Adsorption of Cu(II) by Coirpith carbon". *Chemosphere*, vol.34, N<sup>o</sup>. 2, 16. 377-399, (1997).
51. S. K. Srivasta, R. Tyagi et A. Pant. "Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants". *Water Research*, vol. 23, N<sup>o</sup> 9, 1161 – 1165, (1989).
52. C.E. Chitour. "Chimie des surfaces, introduction à la catalyse", Ed. OPU, Alger, (1981).
53. S. Rengaraj, Younghun Kim, "Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins : 1200 H and IRN 97 H". *Korean Journal Chemical Engineering*, 21 (1), 187 - 194 (2004).
54. M. Boumahrat et A. Gourdin "Méthodes numériques appliquées" Office des publications universitaires, Alger (1993).

# **ANNEXE**

## ANNEXE 1

## Distribution granulométrique

Nous avons déterminé le diamètre moyen des particules de sciure de bois et de bentonite par tamisage (méthode d'analyse granulométrique).

Le diamètre moyen retenu est le diamètre harmonique donné par la relation :

$$d = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{d_i}} \quad (\text{A.1.1})$$

Avec :

$m_i$  : la masse du solide recueillie dans le tamis (i) en (g) ;

$d_i$  : le diamètre moyen des particules retenues dans le tamis d'ouverture  $d_{Ai}$  en ( $\mu\text{m}$ ).

$$d_i = \frac{d_{Ai-1} + d_{Ai}}{2}$$

les résultats de l'analyse, sont donnés dans les tableaux A.1.1 et A.1.2.

Tableau A.1.1 : Distribution granulométrique des particules de la bentonite

N° du tamis	$d_{Ai}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$m_i$ (g)	%masse retenue	%massique cumulé	%massique cumulé
1	400					
2	315	375,5	7,6932	7,6932	7,6932	99,7958
3	250	282,5	46,6762	46,6762	54,3694	92,1026
4	200	225	27,5524	27,5524	81,9218	45,4264
5	160	180	5,9811	5,9811	87,9029	17,870
6	125	142,5	3,0364	3,0364	90,9393	11,8929
7	100	112,5	2,5747	2,5747	93,5140	8,8565
8	63	81,5	5,1264	5,1264	98,6404	6,2818
9	0	31,5	1,1554	1,1554	99,7958	1,1554

Le diamètre moyen des particules de bentonite :  $d_p = 205 \mu\text{m}$

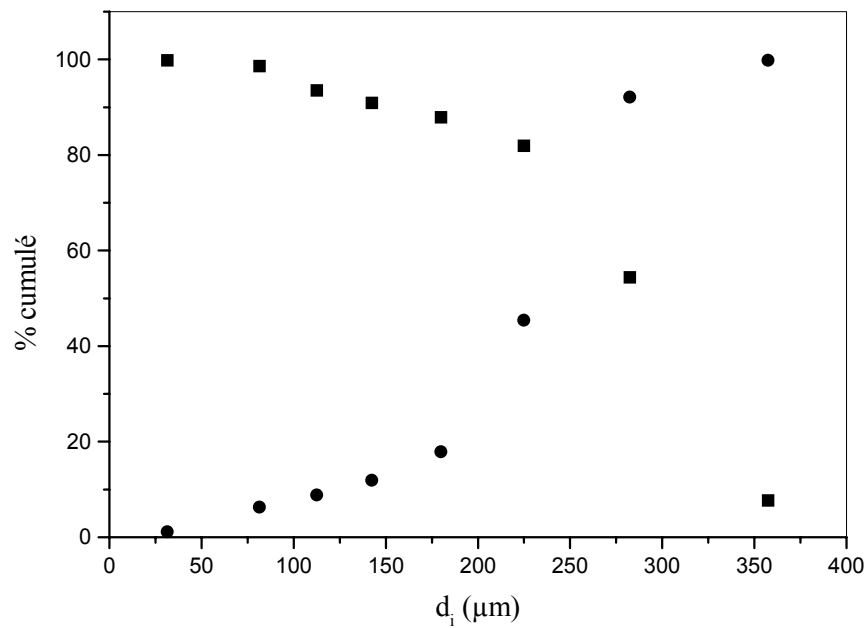


Figure A.1.2 : Distribution granulométrique des particules de bentonite

Tableau A.1.2 : Distribution granulométrique des particules de la sciure de bois

N° du tamis	$d_{\Delta i}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$m_i$ (g)	%masse retenue	%massique cumulé	%massique cumulé
1	500					
2	400	450	2,0195	2,0195	2,0195	99,8370
3	315	357,5	13,9368	13,9368	15,9563	97,8175
4	250	282,5	20,0174	20,0174	35,9737	83,8807
5	200	225	21,5270	21,5270	57,5007	63,8633
6	160	180	15,6342	15,6342	73,1349	42,3363
7	125	142,5	11,6439	11,6439	84,7788	26,7021
8	100	112,5	7,5481	7,5481	92,3269	15,0582
9	63	81,5	6,1461	6,1461	98,4730	7,5101
10	0	31,5	1,3640	1,3640	99,837	1,3640

Le diamètre moyen des particules de sciure de bois est :  $d_p = 177 \mu\text{m}$

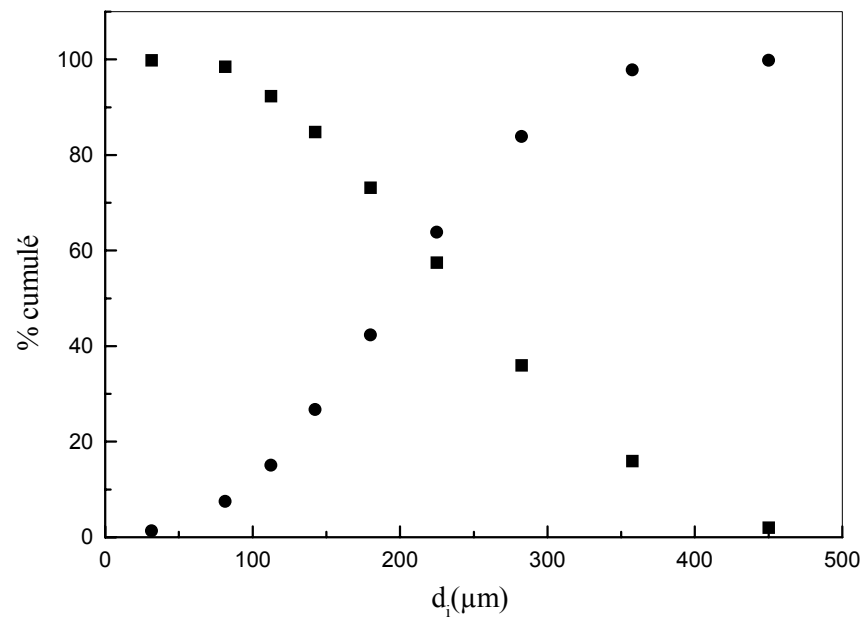


Figure A.1.1 : Distribution granulométrique des particules de sciure de bois

## ANNEXE 2

**Densité apparente**

La densité apparente est le rapport entre la masse de la matière et le volume total V (volume de la matière + volume des pores).

Mode opératoire :

Elle est obtenue en mettant dans une éprouvette, une quantité d'adsorbant de masse m, correspondant à un volume V. la vibration de l'ensemble permet un bon tassement des grains. La densité apparente est calculée à partir de la relation :

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (A.2.1)$$

en appliquant cette relation pour les deux adsorbants considérés, on obtient pour :

1. la bentonite :

$$m = 0,607 \text{ g}$$

$$V = 3 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{ap} = 0,202 \text{ g/cm}^3$$

2. la sciure de bois:

$$m = 1,5 \text{ g}$$

$$V = 3,7 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{ap} = 0,405 \text{ g/cm}^3$$

## ANNEXE 3

## Masse volumique

La densité réelle des échantillons de bentonite et de sciure de bois est déterminée par pycnométrie.

Le flacon est rempli de toluène de masse volumique connue  $\rho_1$ . nous déterminons la masse  $M$  de toluène évacué une fois l'échantillon de matériau  $M_1$ , introduit dans le pycnomètre.

La densité  $\rho$  de l'échantillon est donnée par la relation :

$$\rho = \rho_1 \frac{M_1}{M} \quad (\text{A.3.1})$$

## 1. bentonite

$$M_1 = 0,7817 \text{ g}$$

$$\rho_1 = 0,868 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 0,422 \text{ g}$$

D'où :

$$\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$$

## 2. sciure de bois

$$M_1 = 1,280 \text{ g}$$

$$\rho_1 = 0,868 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 0,408 \text{ g}$$

D'où :

$$\rho = 2,72 \text{ g/cm}^3$$

## ANNEXE 4

## Détermination du taux d'humidité

La notion d'humidité implique la teneur en eau libre que peut contenir un échantillon d'adsorbant et qui s'élimine par chauffage. Pour déterminer le taux d'humidité, nous avons procédé de la manière suivante : nous avons pris un échantillon d'adsorbant de masse  $m_0$ , que nous avons introduit dans l'étuve. Nous avons pesé cet échantillon à des intervalles de temps réguliers (toutes les dix minutes) et ce jusqu'à poids constant ( $m_f$ ). le taux d'humidité est déterminé comme suit :

$$\text{Hu}(\%) = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} 100 \quad (\text{A.4.1})$$

Avec :

$m_0$  : la masse de l'échantillon avant séchage (g) ;  
 $m_f$  : la masse de l'échantillon après séchage (g).

## 1. bentonite

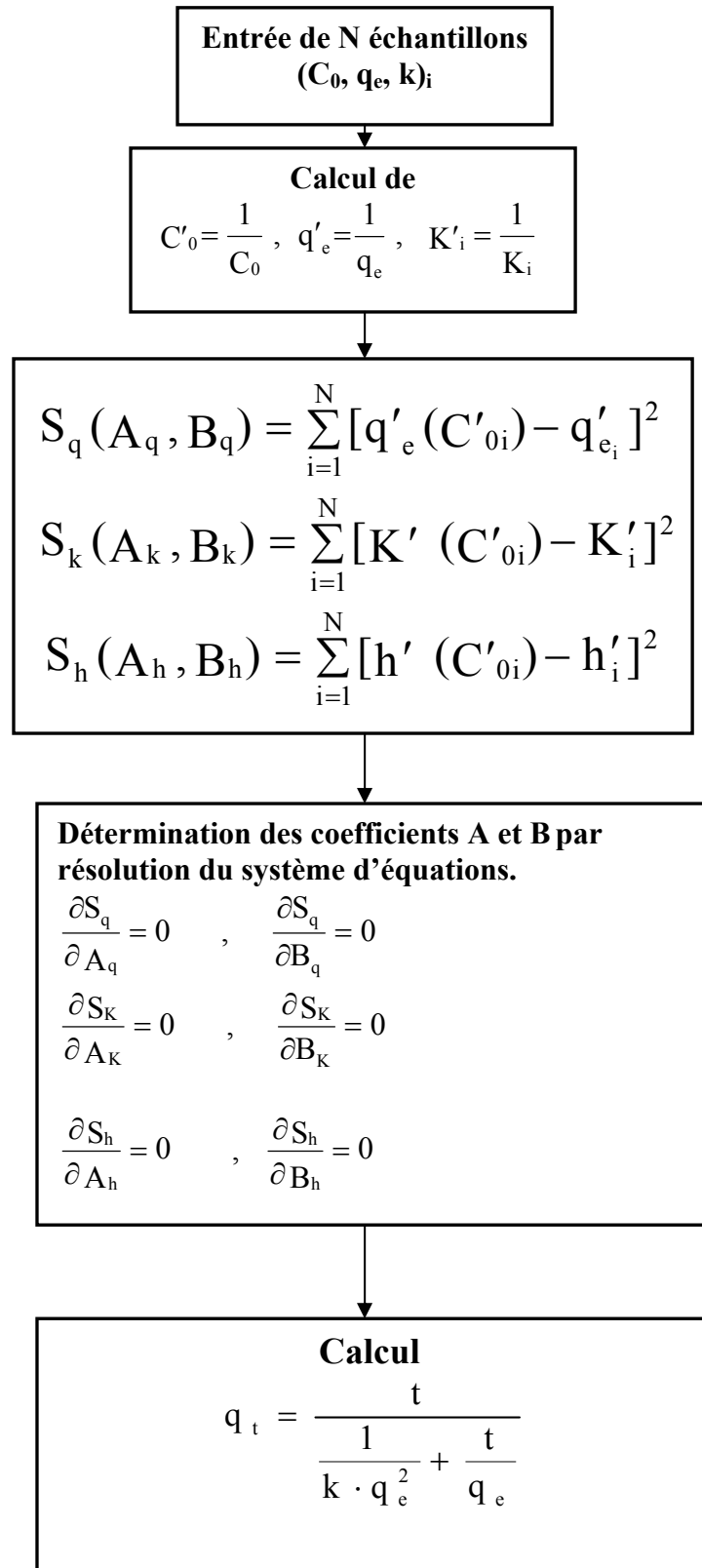
$T = 105^\circ\text{C}$   
 $m_0 = 2 \text{ g}$   
 $m_f = 1,7517 \text{ g}$   
 $\text{Hu}(\%) = 12,42 \%$

## 2. sciure de bois

$T = 60^\circ\text{C}$   
 $m_0 = 2 \text{ g}$   
 $m_f = 1,8765 \text{ g}$   
 $\text{Hu}(\%) = 6,17 \%$

## ANNEXE 5

Etapes de calcul des coefficients A et B



## ANNEXE 6

Etapes de calcul des coefficients a et b

