

N°d'ordre 28/2010-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene

FACULTE DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Chimie

**Spécialité :** Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par

**Mme MOHAMMED-AZIZI –MEKHALDI-Fettouma**

Thème

**Etude des équilibres d'adsorption des ions métalliques  
 $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$**

**en solution aqueuse sur une argile. Modélisation**

Soutenu publiquement le 14/07/2010, devant le jury composé de :

M. DAHMANI Abdallah,	Professeur, à l'U.S.T.H.B.	Président
M. BOUFATIT Makhlouf,	Maître de Conférences (A), à l'U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
M. KHOUIDER Ali,	Professeur, à l'U.S.T.H.B.	Examineur
Mme CHIKH-AFIR Houria,	Maître de Conférences (A), à l'U.S.T.H.B.	Examinatrice
Mme GHOUALEM Hafida,	Maître de Conférences (A), à l'U.S.T.H.B.	Examinatrice

## ***REMERCIEMENTS***

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie - Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari - Boumediene sous la direction de Monsieur M. BOUFATIT, Maitre de conférence.*

*Je tiens à le remercier pour son aide, sa disponibilité, et son encadrement jusqu'à l'arrivé au terme de ce travail.*

*Monsieur A. DAHMANI, Professeur à l'USTHB me fait un grand honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur A. KHOUIDER, Madame H. CHIKH-AFIR, Maître de Conférences (A) à l'U.S.T.H.B, et Mme H. GHOUALEM, Maître de Conférences (A) à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur O. AROUS, Maitre de recherche(CRAPC) à l'U.S.T.H.B pour l'analyse IR.*

*Je remercie Monsieur S.CHEGROUCHE, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre de Recherche Nucléaire de Draria qui nous a aidés pour la réalisation des analyses par S.A.A, ainsi que la B.E.T.*

*Les analyses de MEB ont été faites au niveau de la faculté de Génie mécanique département des sciences de matériaux. Merci pour la secrétaire « Souhila » et Monsieur MIROUD.*

*Je veux aussi remercier le groupe de Laboratoire Régional Centre de l'ONEDD, le directeur Monsieur M. MOALI, et Monsieur O. pour les analyses, ainsi que pour l'application.*

*Je remercie tout particulièrement mes enseignants du post graduation. Ainsi que tous les membres de la faculté de chimie.*

*Je n'oublie pas mes collègues de laboratoire, Mme Bouchenna, Nabila, Hafsa, Sonia, Fatiha, Siham, Zahira, Hayat, Habiba, Mohammed et Boudda.*

*Je voudrais dire un immense merci à mon mari Mr. B.MEKHALDI pour son aide, et pour son soutien à chaque instant.*

*Je suis spécialement reconnaissante envers mes parents. Comme je remercie mes frères, ma sœur, mes beaux parents, mes belles sœurs et mes beaux frères. Ainsi que tous les membres de ma famille sans oublier mes nièces et mes nouveaux. Et mes amies Wafa, Souad, Afaf, Amal et Rachida.*

*Merci à toute personne ayant contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce mémoire.*

A decorative border composed of repeating geometric shapes, including triangles, squares, and circles, arranged in a complex, interlocking pattern that frames the entire page.

## DEDICACES

*A mes chers parents*

*A mon cher mari*

*A mes chers beaux parents*

*A tous ceux qui me sont chers*

# Sommaire

---

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## **PARTIE THEORIQUE**

### **CHAPITRE I : Généralités sur les argiles**

I.1- Définition.....	3
I.2- Classification des argiles phyllites.....	5
I.2.1- Minéraux T/O ou 1/1.....	5
I.2.2- Minéraux T/O/T ou 2/1 .....	6
I.2.2.1- Minéraux T/O/T ou 2/1 : cas du groupe des smectites.....	7
I.2.2.2- Cas particulier de la montmorillonite .....	8
I.3- Structure des argiles.....	8
I.4- Propriétés et caractéristiques des minéraux argileux.....	9
I.4.1 Charge des surfaces argileuses.....	9
I.4.2 Capacité d'hydratation.....	10
I.5 - Argiles fibreuses.....	10
I.6- Argiles inter stratifiées.....	10
I.7- Utilisation.....	11

### **CHAPITRE II : Eléments en traces métalliques**

II.1- Définition.....	12
-----------------------	----

# Sommaire

---

II.2- Le zinc .....	13
II.2.1- Définition .....	13
II. 2.2- Toxicologie .....	15
II. 2.3- Minerais et production du zinc.....	15
II. 2.4- Utilisation .....	16
II.3- Le plomb.....	17
II.3.1- Définition.....	17
II.3.2- Toxicité.....	17
II.3.3- Minerais et production du plomb .....	17
II.3.4- Utilisation .....	18

## **CHAPITRE III : Phénomène d'adsorption**

III.1 Définition.....	19
III.2 Paramètre influençant l'adsorption.....	19
III. 3 Equilibres d'adsorption.....	20
III.3.1- Isothermes d'adsorption.....	20
III.3.1.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	20
III.3.1.2 Types d'isothermes.....	21
III.3.1.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir, 1918.....	21
III.3.1.2.2- Isotherme d'adsorption de Freundlich (1926).....	22
III.3.2- Description du mécanisme d'adsorption.....	23
III.3.3- Vitesse d'adsorption.....	23
III.3.3.1- Modèles cinétique.....	23.

# Sommaire

---

III.3.3.2- Modèle de transfert de matière intra particulaire.....	24
III.3.3.3 Modèle de transfert de matière externe.....	24
III.4 Application à l'adsorption.....	25
CHAPITRE IV : Techniques d'analyses	
IV.1 Caractérisation des argiles.....	26
IV.1.1 - La diffraction de rayons X (DRX).....	26
IV.1. 2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	27
IV.1.3- Caractérisation morphologique (MEB).....	28
IV.1.4- Aire massique.....	28
IV.2- Analyses des solutions.....	29
IV. 2.1- Spectrophotométrie d'absorption et d'émission atomiques.....	29
IV.2.1.1- Conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique pour les ions métalliques Zn <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup> .....	31

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE V : Partie expérimentale**

V.1 Préparation des échantillons.....	32
V.1.1 Lavage avec l'eau distillée.....	32
V.1.2 Traitement acide de l'argile lavée .....	32
V.1.3 Le pH.....	33
V.2 Caractérisation physico-chimique de l'argile (naturelle et traitée).....	34

# Sommaire

---

V.2.1 La diffraction des rayons X (RDX).....	35
V.2.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR) .....	36
V.2.3 Microscope électronique à balayage.....	39
V.2.4 Surface spécifique (Ss).....	45
V.3 Adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ par l'argile traitée.	
V.3.1 Paramètres influençant l'adsorption.....	45
V.3.2.1 Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ .....	45
V.3.2.2 Influence du pH sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ .....	45
V.3.2.3 Influence de la masse d'argile sur l'adsorption: cas des ions $Zn^{2+}$ .....	45
V.3.2.4 Influence de la concentration des ions $Zn^{2+}$ sur l'adsorption.....	46
V.3.3 Isothermes d'adsorption.....	46
V.3.4 Résultats et discussion.....	47
V.3.4.1- Paramètres influençant l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ .....	47
V.3.4.1.1- Influence du pH sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ .....	47
V.3.4.1.2 L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ ...	50
V.3.4.1.3 Influence de la masse d'argile sur l'adsorption: cas des ions $Zn^{2+}$ .....	52
V.3.4.1.4 Influence de la concentration des ions $Zn^{2+}$ sur l'adsorption.....	52
V.3.5 Modélisation de l'adsorption.....	54
V.3.6 Cinétique d'adsorption: modélisation.....	58
V.3.7 Modèle de transfert de matière interne et externe.....	61

# Sommaire

---

<b>V.4.1 Application à l'adsorption-désorption des ions <math>Zn^{2+}</math> et <math>Pb^{2+}</math> seuls et en compétition.....</b>	<b>64</b>
V.4.1.1- Cas de l'argile traitée (0.1 M).....	64
V.4.1.2- Cas de l'argile traitée (1M).....	65
<b>V.5- Application à l'élimination des ions métalliques contenus dans les eaux usées : Rejet liquide du Laboratoire Régional Centre, LRC (Section inorganique) de l'ONEDD, à Ben Aknoun .....</b>	<b>66</b>

## INTRODUCTION GENERALE

La technologie qu'a connue le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle a facilité notre quotidien par l'invention de nouvelles machines, en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie....). Cependant, cette technologie a généré des problèmes dont les conséquences ont nui à la santé et le devenir de l'être vivant.

La pollution concerne tous les compartiments de l'environnement l'air, l'eau et le sol. Elle est issue d'une diffusion de polluants organiques et inorganiques. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales. En effet, les ressources en eau sont limitées et que beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques consomment de grands volumes d'eau et emploient également des produits chimiques et des colorants durant le processus de fabrication. Ces industries rejettent une quantité considérable d'eau usée qui transporte des polluants comme les métaux réputés toxiques et les insère dans la chaîne alimentaire (algues, poisson....). Même si les métaux sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation [1]. Parmi ces métaux, le zinc et le plomb sont des poisons cumulatifs très toxiques dont les teneurs maximales admissibles sont réglementées dans l'eau potable, les rejets industriels, les boues d'épuration et les sols cultivés [2].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années comme la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [3-7].

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un matériau argileux comme adsorbant, une bentonite de Mostaganem (N.O Algérien), en examinant l'effet du traitement acide sur le pouvoir adsorbant de l'élimination des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  en solution aqueuse.

Les travaux réalisés jusqu'à présent au Laboratoire d'Electrochimie -Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie –USTHB montrent que cette argile possède un bon potentiel d'élimination de polluants organiques et inorganiques [8-11].

Cette étude est structurée en deux parties :

1- Une partie théorique organisée en trois chapitres :

- le chapitre I concerne les généralités sur les argiles : définition, classification, propriétés et utilisation ;
- les métaux (définition, origine, toxicité...) font l'objet du chapitre II ;
- dans le chapitre III, nous examinons les phénomènes d'adsorption (définition, isothermes d'adsorption, mécanisme et cinétique d'adsorption).

2- La partie expérimentale, constituant la deuxième partie de ce travail comprend quatre études distinctes:

- la première est consacrée à la préparation (lavage et traitement acide) des échantillons d'argiles ;
- la deuxième étude est relative à la caractérisation de cette argile par les méthodes physico-chimiques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR-FT). - la microscope électronique à balayage (MEB) et la B.E.T.
- dans la troisième étude, nous avons examiné l'élimination des ions métalliques par adsorption sur l'argile traitée ainsi que les paramètres influençant les équilibres d'adsorption et leur cinétique.

La dernière étude est une application directe mettant en œuvre le processus d'élimination des ions métalliques ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Al^{3+}$ ) présents dans un rejet liquide (section inorganique) du Laboratoire Régionale Centre de l'ONEDD à Ben Aknoun.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

## Introduction

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre, composé de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes.

Du point de vue minéralogique, les constituants solides du sol peuvent être classés en deux groupes :

- les minéraux primaires :

Ce sont des silicates qui apparaissent par désintégration physique des roches. La structure de la plupart de ces minéraux et leur taille importante ne leur confèrent que de très faibles propriétés réactives vis-à-vis des métaux en traces [12].

- les minéraux secondaires :

Ce sont le résultat de l'altération des silicates primaires, les principaux représentants sont les minéraux argileux, les oxydes, les hydroxydes et les carbonates [13].

### I.1- Définition

Le mot "argile" englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions :

1- les argiles sont définies comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols.

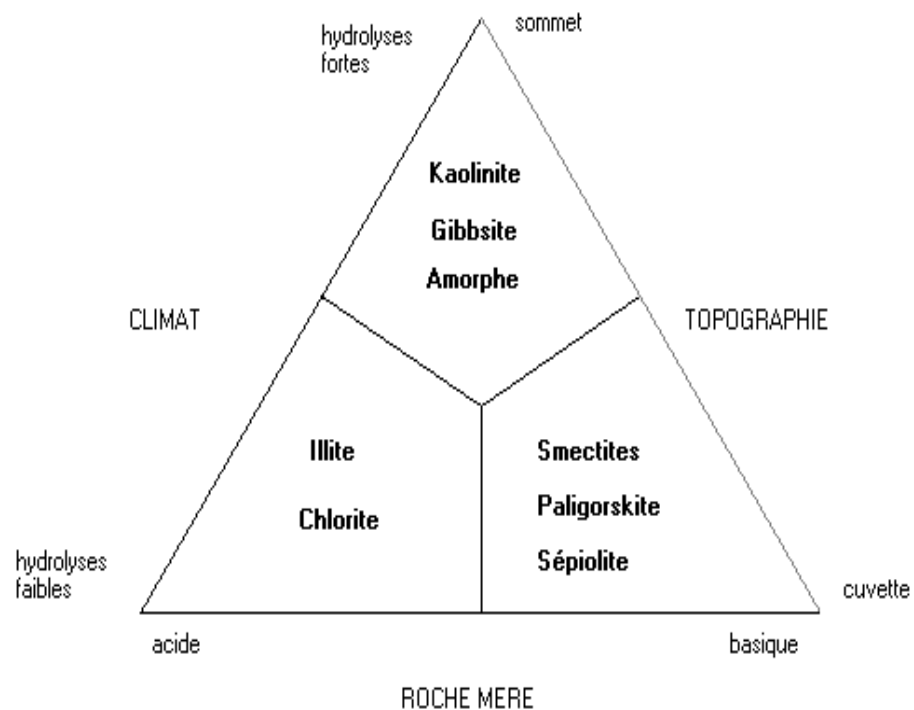
2- le mot "argile" regroupe tous les minéraux phyllo silicatés sans aucune connotation de taille [14].

En minéralogie, les argiles sont définies comme des roches composées principalement par des phyllo silicates d'aluminium, plus ou moins hydratés qui se présentent sous trois formes : en flocons, lattes et aiguilles [15].

Elles sont généralement absentes dans les roches de haute température (roches magmatiques et métamorphiques à des  $T > 500^{\circ}\text{C}$ ). Par contre, elles sont abondantes dans les sols, sédiments, roches sédimentaires ainsi que dans les zones d'altération hydrothermale.

Le degré d'altération va dépendre des combinaisons de plusieurs facteurs qui vont déterminer la nature des minéraux secondaires formés dont les principaux sont donnés par la figure I.1 selon:

- le climat (température, humidité, alternance saisonnière) qui contrôle le degré d'hydrolyse.
- le relief détermine le degré de drainage (exemple, la formation de la kaolinite est favorisée).
- la nature de la roche-mère qui conditionne la séquence des minéraux formés [16].

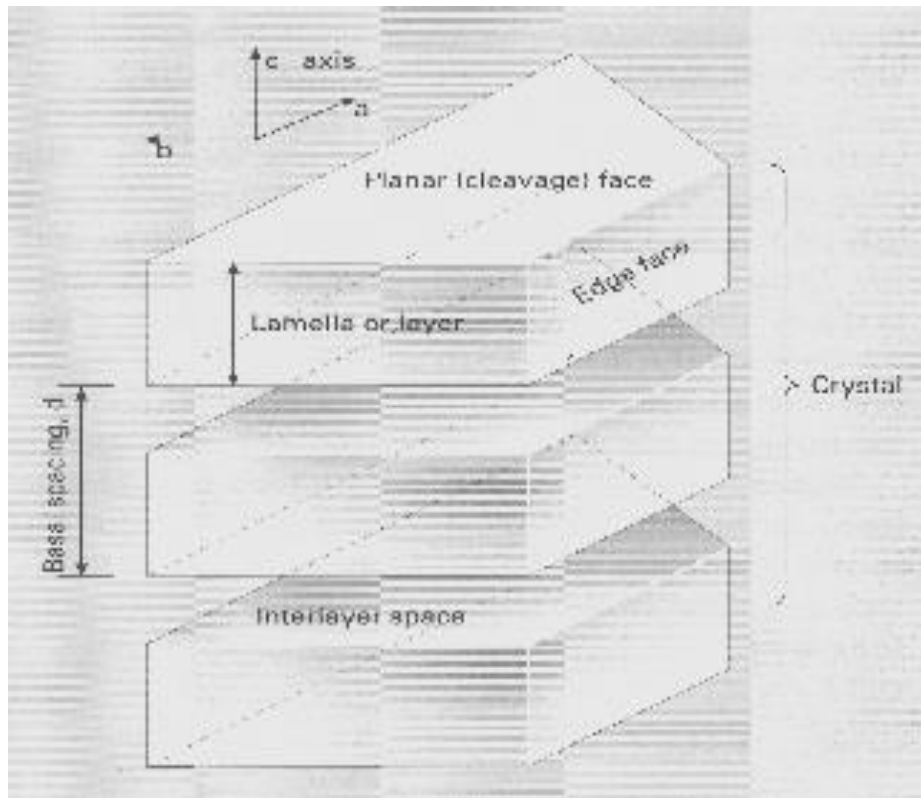


**Figure I.1 :** Principaux facteurs déterminants l'altération (climat, roche-mère et topographie)

La structure des argiles est définie par l'organisation de niveaux [17] :

- les plans constitués par les atomes ;
- les feuillets formés de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  et d'octaèdres  $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$  ;
- les couches qui correspondent à des combinaisons de feuillets.

L'empilement de plusieurs couches conduit à la formation du cristal, figure I.2.



**Figure I.2 :** Structure générale des phyllo silicates.

## I.2- Classification des argiles phyllites

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets (T /O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1) ;
- le type de cations dans l'octaèdre ;
- La charge de la couche ;
- le type de matériel dans l'espace inter foliaire (cations, molécules d'eau,...) ;

### I.2.1- Minéraux T/O ou 1/1

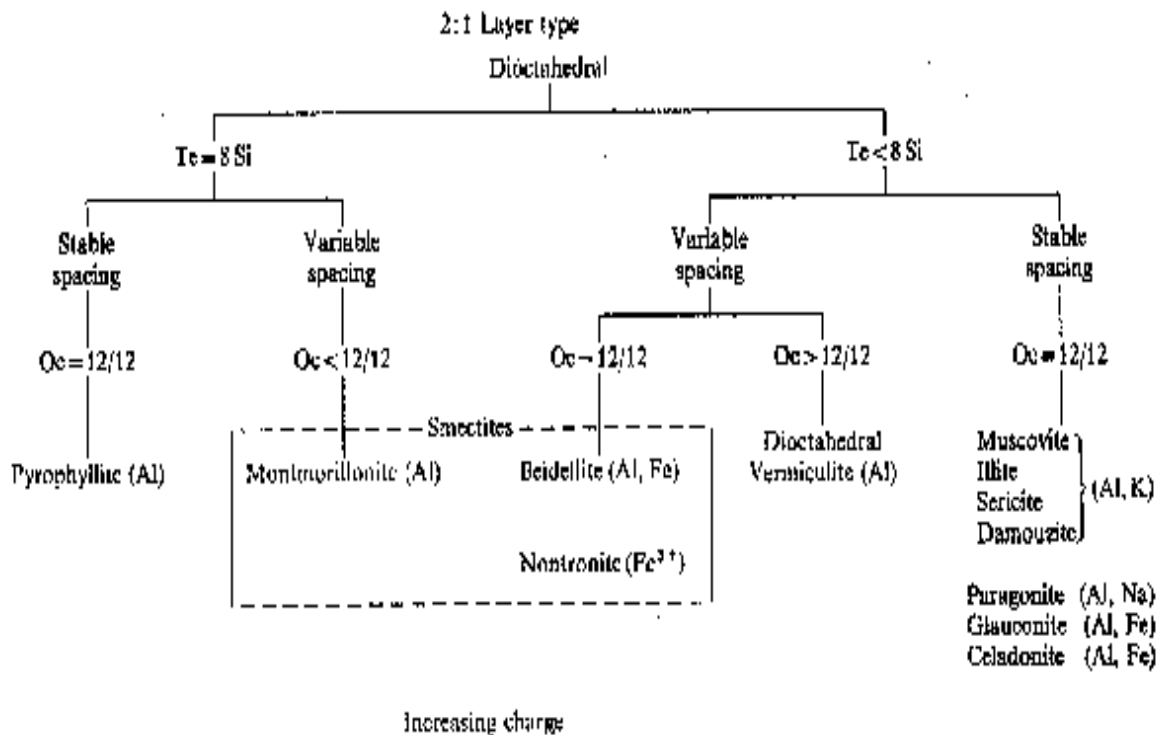
Ce groupe de minéraux (T/O ou 1/1), combinant un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique, se caractérise par peu de substitutions cationiques à l'exception du  $\text{Fe}^{3+}$  et un espace inter foliaire de 7 Å.

I.2.2- Minéraux T/O/T ou 2/1

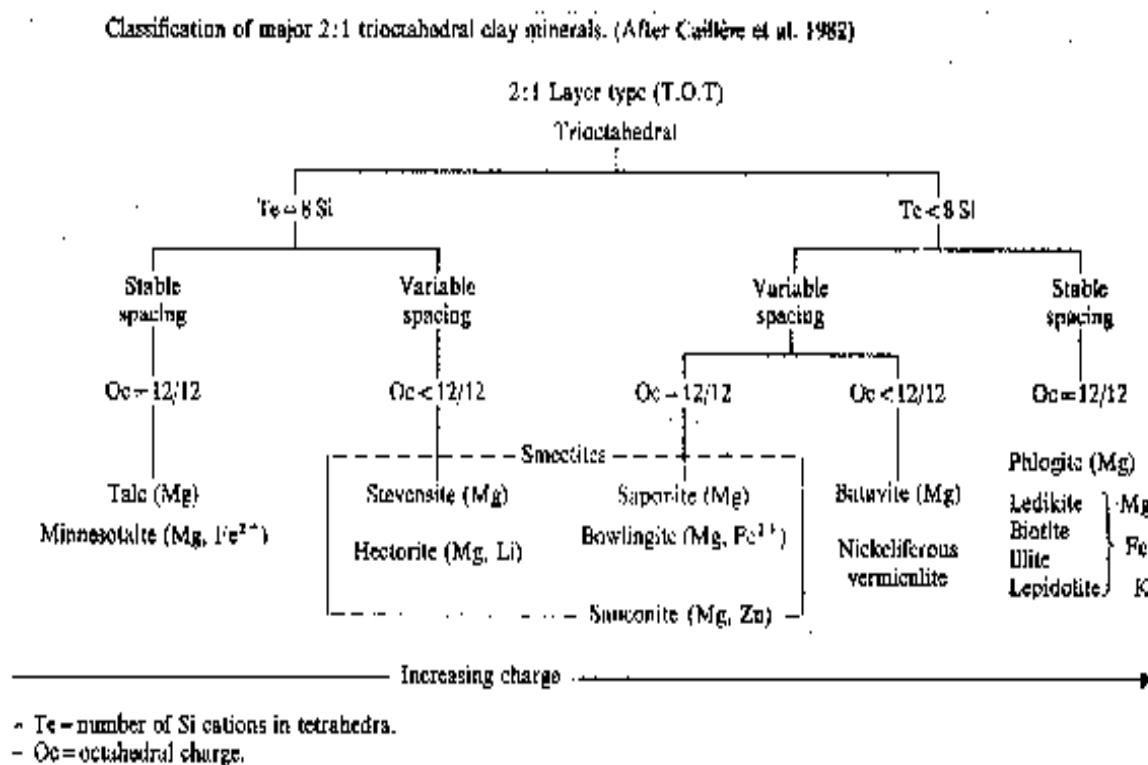
La structure est composée de 2 couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche (T) renversée par rapport à la première. L'espace basal caractéristique est de 10Å.

Les tableaux I.2 et I.3 donnent la classification des minéraux argileux 2/1 di octaédrique et tri octaédrique [18].

Tableau I.2 : Classification des minéraux argileux 2/1 di octaédrique



- Te = number of Si cations in tetrahedra.
- Oc = octahedral charge.

**Tableau I.3** : Classification des minéraux argileux 2/1 tri octaédrique

### I.2.2.1- Minéraux T/O/T ou 2/1 : cas du groupe des smectites

Les smectites sont des phyllosilicates 2:1 constitués d'une couche d'octaèdres  $MO_4(OH)_2$  entourée de deux couches de tétraèdres  $SiO_4$ , où M représente des cations di- ou trivalents, tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , [19].

L'assemblage des trois couches définit l'organisation de base du réseau cristallin de ces minéraux. Par ailleurs, il existe de nombreuses substitutions isomorphes des cations qui peuvent survenir tant dans les octaèdres que dans les tétraèdres. Ces substitutions entraînent un déficit de charge permanent, compensé par la présence de cations interfoliaires plus ou moins échangeables.

Les critères de classification des smectites, tableau I.4, sont principalement la valeur de la charge interfoliaire (équivalent au bilan des substitutions isomorphiques), l'origine de cette valeur (déficit de charge tétraédrique ou octaédrique) et l'occupation di- ou tri octaédrique de la couche octaédrique [20, 21].

**Tableau I.4** : Classification des smectites [22]

Rapport de charge (T / O)	Smectites di octaédrique		Smectites tri octaédriques	
	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectites	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectites
Xt / X0 < 1	Al <sup>3+</sup> (M <sup>2+</sup> )	Montmorillonite	Mg <sup>2+</sup>	Stevensite
	Al <sup>3+</sup>	Beidellite	Mg <sup>2+</sup> (Li <sup>+</sup> )	Hectorite
Xt / X0 > 1	Fe <sup>3+</sup>	Nontronite	Mg <sup>2+</sup>	Saponite

### I.2.2.- Cas particulier de la montmorillonite

Le terme « montmorillonite » a été donné en 1847 pour la première fois par Mauduyt près de la Brasserie de Saulgé-Montmorillon.

Cet important minéral, analysé chimiquement [23], a donné son nom à un groupe entier de minéraux argileux : celui des smectites di octaédrique aluminos – magnésiennes. Elle contient un pourcentage élevé en silice (54,67%) et possède un très fort pouvoir adsorbant qui varie entre 80 et 150 meq/100 g, [24].

### I.3- Structure des argiles

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets, chaque feuillet est un ensemble de molécules. Les silicates constituant le modèle de base sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact et formés par un agencement de tétraèdres de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'oxygène. Les figures I (3 et 4) montrent la disposition des feuillets d'une structure générale des phyllosilicates et les différents éléments structuraux et leurs agencements.

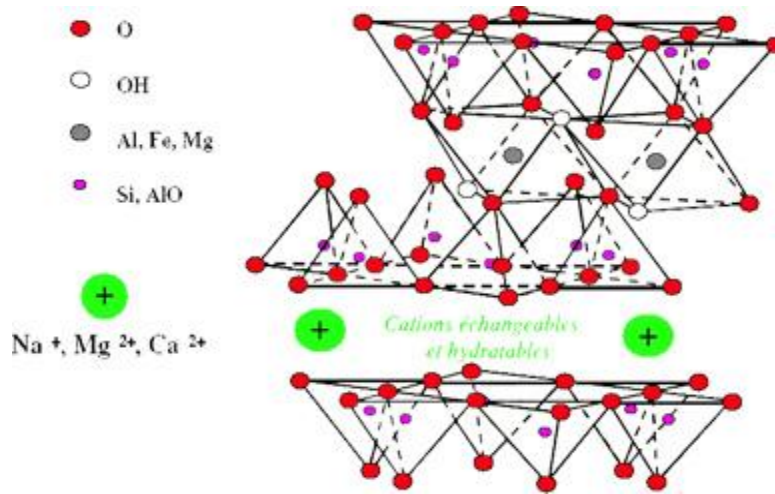


Figure I.3 : Structure en TOT

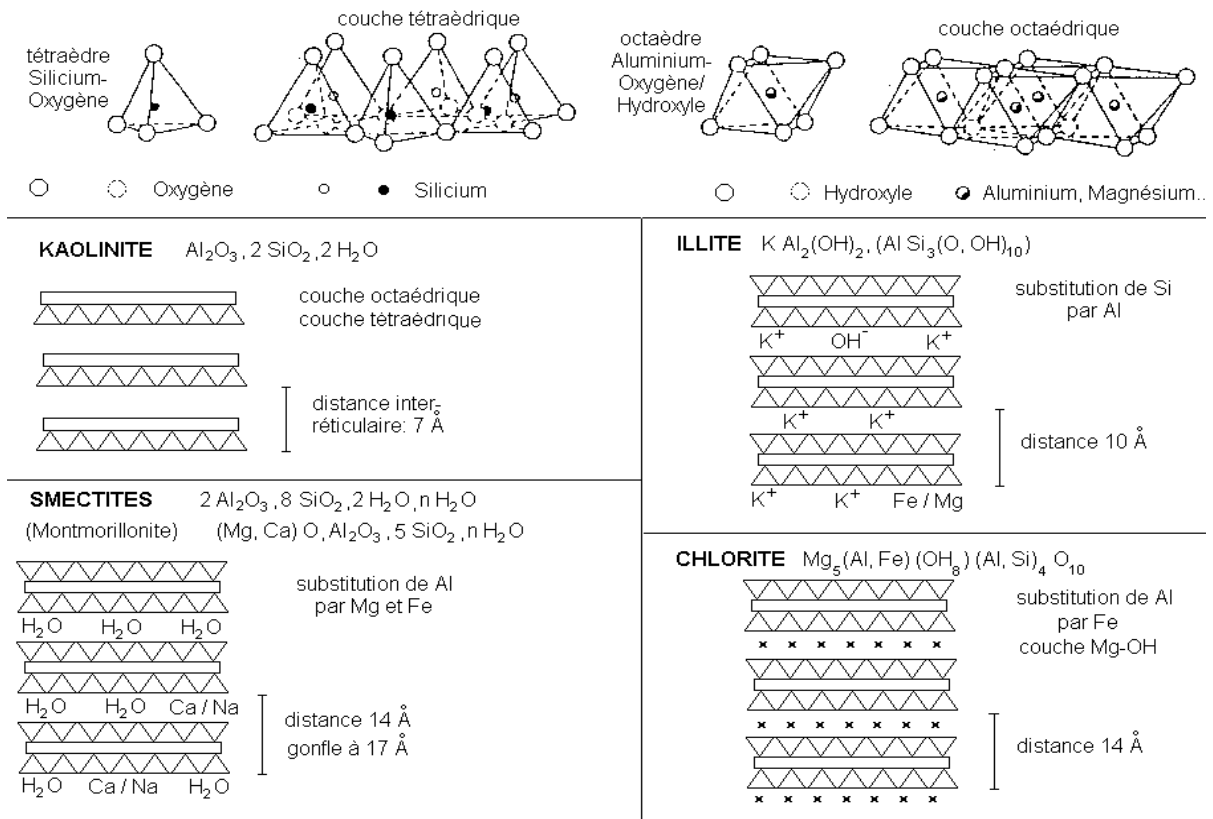


Figure I.4: Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets dans les différents groupes d'argile

## I.4- Propriétés et caractéristiques des minéraux argileux

### I.4.1 Charge des surfaces argileuses

L'argile est une substance biologique naturelle, très abondante dans la nature et bon marché. Elle présente surtout deux caractéristiques essentielles qui en font des minéraux diversement réactifs.

L'argile se caractérise par une surface chargée, qui détermine sa capacité d'échanges ioniques. Elle porte en fait deux types de charge :

- la première, de signe négatif, est structurelle et non modifiable. Elle est liée aux substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.
- la seconde, une charge de surface variable en fonction du pH du milieu. Pour un pH bas, les ions  $H^+$  majoritaires se lient à l'argile plus que les  $OH^-$ . Il en résulte une charge globalement positive et l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique. Pour un pH élevé, les ions  $OH^-$  dominants conduisent au phénomène inverse, et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC) [25].

#### **I.4.2- Capacité d'hydratation**

La quantité d'eau adsorbée, désigne la quantité d'eau fixée à la surface des cristallites et dans les pores ainsi que l'eau inter foliaire [26].

Dans certains minéraux argileux, comme la montmorillonite, les cations compensateurs peuvent être hydratés. L'hydratation de ces cations est fortement exothermique ; elle fournit une énergie pour augmenter la séparation entre les feuillets.

#### **I.5 - Argiles fibreuses**

Les feuillets tétraédrique sont continus, cependant les octaédriques sont discontinus et forment une structure de base en ruban de type 2/1. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou la paligorskite [27].

#### **I.6- Argiles interstratifiés**

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux (ou plus) types de couches [28].

**I.7- Utilisation**

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie :

- à Hammam Boughrara (Maghnia) dont les réserves étaient estimées à un million de tonnes ;
- à M'zila (Mostaganem) avec des réserves estimées à deux millions de tonnes [29].

Notons que le terme « bentonite » est utilisé en géologie économique pour désigner un gisement de montmorillonite exploitable commercialement.

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

Les argiles sont utilisées comme dépolluants des eaux industrielles et usées. Dans l'industrie de la fonderie, elles servent de liant dans les sables de fonderie. Le tableau I.5 regroupe les plus importants secteurs d'utilisation des argiles.

**Tableau I.5:** Domaine d'utilisation des argiles

Secteur d'utilisation	Exemple d'application
<b>Protection de l'environnement</b>	<b>-Traitement des eaux usées (station d'épuration)</b>
<b>Industrie chimique</b>	<b>- Nettoyage de vêtements et traitement des cuirs ; - Fabrication de papiers, de caoutchoucs et du plastique.</b>
<b>Industrie alimentaire</b>	<b>- Décoloration des huiles ; - Clarification des boissons (eaux, cidre, vins).</b>
<b>Industrie pharmaceutique et cosmétique</b>	<b>- Préparation de savons, shampoings, pommades ; - Fabrication de médicaments à effets retardés ; - Fabrication de pansements stomacaux et intestinaux.</b>
<b>Forage et pétrochimie</b>	<b>- Ingrédient minéral du forage ; - Catalyseur dans le raffinage du pétrole et lubrifiants ; - Indicateur dans la recherche et la localisation du pétrole.</b>

## Introduction

Le développement des sociétés industrielles est très lié à la découverte et à l'utilisation de métaux.

Un métal est un élément chimique, en général solide et cristallin dans les conditions normales de température et de pression, à l'exception du mercure. Il est issu le plus souvent d'un minerai et presque toujours combiné à un ou plusieurs autres atomes (sous forme d'oxyde en général).

### II.1- Définition

Les éléments traces métalliques désignent indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Les éléments traces métalliques sont présents naturellement à l'état de traces dans les sols et les roches. Ils sont diffusés avec l'érosion et / ou avec l'exploitation des mines et l'utilisation comme les industries minières [30].

Une liste de 9 éléments traces à risques pour la santé humaine, teneurs moyennes dans les sols inférieures à (1g/kg) a été proposée dans le rapport 42 de l'Académie des Sciences 1998, Ces éléments sont le cadmium(Cd), le plomb(Pb), le mercure(Hg), l'arsenic(As), le nickel (Ni), le Chrome(Cr), le cuivre(Cu), le zinc(Zn) et le sélénium(Se). Trois métaux (Cd, Pb, Hg) ont été identifiés comme des « substances dangereuses » en plus de l'arsenic (As) Certains de ces éléments sont indispensables aux processus biologiques donc à la production agricole végétale et animale : ce sont les oligoéléments (Zn, Cu, Cr, Mo, B). D'autres ne jouent aucun rôle utile : (Cd, Pb, Hg, Sn.) [31]

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes des éléments en traces, mais elle a entraîné éventuellement de nouveaux modes de dispersion comme les fumées, égouts, voitures. L'impact toxicologique des éléments traces métalliques (ETM) dépend surtout de leur forme chimique et de leur concentration dans le milieu considéré (sols, air, sédiments et eau). Les normes universelles des rejets des eaux industrielles sont présentées dans le tableau II.1

Tableau II.1 Normes universelles d'évacuation applicable [32]

Eléments	Seuil de tolérance (mg/L)
phénols	5
Cuivre	3
Zinc	2
Fer	10
Chrome	2
Manganèse	1
<b>Plomb et ses composés</b>	0.1

Le zinc et le plomb sont deux métaux qui appartiennent au groupe des éléments traces toxiques. Cependant, le plomb est parmi les quatre éléments qui sont plus particulièrement préoccupants.

## II.2- Le zinc

### II.2.1- Définition

Comme tous les métaux, le zinc est un composant naturel de la croûte terrestre. Une substance chimique, de symbole (Zn), de numéro atomique 30 et de masse atomique 65.38g / mole. Son état d'oxydation le plus commun est +II. Il a une structure cristalline dans le système hexagonal.

Habituellement le zinc est rencontré en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent. Le zinc se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer). La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg.

C'est un métal nécessaire, en quantité généralement faible, à la vie d'un grand nombre d'organismes. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'Homme. Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures. Les quantités journalières recommandées sont données au tableau II.2 [33]

Tableau II.2: Quantités journalières recommandées pour chaque personne [33]

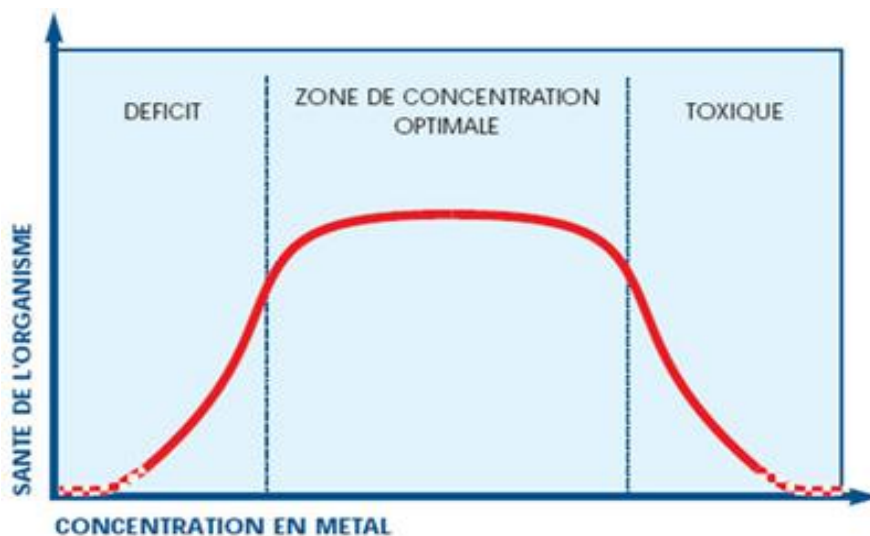
	Apports quotidiens recommandés
Nourrissons	5mg
Enfants	10mg
Femmes	12mg
Femmes enceintes	15mg
Femmes qui allaitent	16mg
Hommes	15mg

La pénétration du zinc dans l'organisme se fait principalement par voie orale (la nourriture). Les principales sources de zinc sont à base de viande, volaille, poisson et fruits de mer, céréales complètes et les produits laitiers, tableau II.3.

Tableau II. 3 : Source alimentaire en zinc

Aliments	Quantités (mg /100g)
Viande (rouge)	5.2
Noix	3
volailles	1.5
œufs	1.3
Produits laitiers	1.2
céréales	1
pain	1
poissons	0.8
Conserves de légumes	0.4
Légumes verts	0.4
Pommes de terre	0.3
Fruits frais	0.09

Cependant, l'absorption d'une grande quantité peut entraîner une toxicité [34]. Entre ces deux extrêmes, chaque organisme vivant a une gamme de concentration optimale essentielle qu'il peut régler (son niveau de zinc interne) afin que ses exigences métaboliques soient satisfaites, comme le montre le schéma II.1



(Van Assche et al. 1996)

**Figure II.1 :** Procédure de régulation de concentrations internes en zinc pour satisfaire les exigences de son métabolisme

## II. 2.2- Toxicologie

Le zinc sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voie orale. Par contre certains composés du zinc sont responsables d'effets indésirables chez l'Homme et l'animal : cas de mortalité chez l'homme après inhalation de vapeurs de composés de zinc (chlorure, oxyde et sulfure de zinc)

Pour la toxicité du zinc à long terme par inhalation, il a été rapporté que des travailleurs dans la métallurgie présentaient une fréquence plus élevée de problèmes gastro-intestinaux (douleurs abdominales ou épigastriques, nausées, vomissements des ulcères et épisodes de constipation [35].

## II. 2.3- Minerais et production du zinc

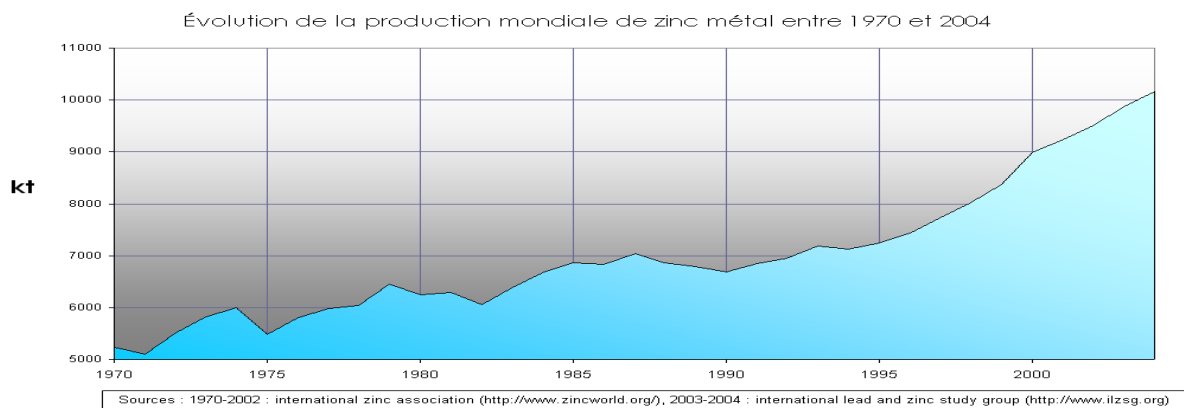
Le zinc a été connu comme un métal distinct depuis le Moyen Age, mais l'extraction industrielle et son raffinage a commencé en Europe à la fin du 18<sup>ième</sup> siècle. Cette activité industrielle a entraîné une augmentation des niveaux de zinc dans certains environnements.

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfure de Zinc blende ( $ZnS$ ), cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que celle du fer ; comme la sphalérite qui est légèrement déficiente en zinc ( $Zn_{1-x}S$ ).

La Wurtzite est légèrement déficiente en soufre ( $ZnS_{1-x}$ ), cristallise dans le système hexagonal, c'est le polymorphe de haute température de  $ZnS$ . [11]. Comme, il se trouve : carbonate du zinc ( $ZnCO_3$ ), silicate du zinc ( $Zn_4 [(OH)_2Si_2O_7] H_2O$ ) ou ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ).

La production du zinc métal, schéma II.2, suivant un ensemble d'opérations à partir du minerai qui est généralement la blende [36] :

- La pyrométallurgique ;
- L'hydrométallurgie suivie d'une opération d'électrométallurgie.



**Figure II.2 :** Evolution de la production de zinc depuis 1970

## II. 2.4- Utilisation

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique [37].

## II.3- Le plomb

### II.3.1- Définition

Le plomb est une substance chimique de symbole Pb, de numéro atomique 82. Sa masse volumique est de  $11.3 \text{ g/cm}^3$ . C'est un métal toxique et mutagène [38]. Il est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il se trouve sous formes inorganiques : acétates, nitrates, carbonates, sulfates ou encore chlorures de plomb [39].



Forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb.

### II.3.2- Toxicité

Un risque existe dès lors que le plomb ou certains de ses composés peuvent être inhalés (sous forme de vapeur ou de poussière) ou ingérés et assimilés par l'organisme. Les voies de transports sont l'eau, l'air et les aliments. Les personnes les plus touchées sont les enfants et les femmes enceintes. Il n'existe pas vraiment de seuil de tolérance au plomb pour cette catégorie de personnes.

L'intoxication chez les enfants se fait sans symptômes, c'est lors de leur développement (durant la scolarisation) l'anémie, des troubles du comportement, des problèmes de rein, des pertes auditives, ... se feront ressentir [40].

Les effets toxiques les plus connus de ce métal sont les coliques de plomb, cependant les principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang. Une exposition élevée au plomb entraîne une encéphalopathie dont les signes et symptômes classiques sont le coma et les convulsions. Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

### II.3.3- Minerais et production du plomb

Le plomb est présent sous diverses formes dans tous les compartiments de l'environnement : nitrates, carbonates, sulfates et chlorure.

Le plomb est extrait actuellement des minerais associé au zinc, l'argent et au cuivre. La principale source minérale est la galène PbS qui en contient 86.6 % en poids. Les minerais extraits du sol sont concentrés par gravimétrie, puis dirigés vers une usine métallurgique.

Le recyclage permet d'en récupérer une grande partie [41]

### II.3.4- Utilisation

Le plomb, sous forme de métal, a été employé depuis l'antiquité en raison de sa grande malléabilité et ductilité et de son bas point de fusion, notamment pour la réalisation de conduites d'eau potable, de vaisselle, de plaques de toiture et de gouttières, de batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie et d'autres applications (alliages pour soudures) [42].

Depuis deux décennies, la consommation de plomb a tendance à stagner dans les pays développés car ceux-ci ont pris conscience des dangers liés à sa toxicité. Ils ont cherché des substituts au plomb et ont mis en place un certain nombre de normes liées à son utilisation. Par contre, les pays en voie de développement continuent de l'utiliser et leur consommation de plomb ne cesse d'augmenter faute de moyens [43].

## Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface, spontané. Elle a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues [44].

### III. 1- Définition

Chaque atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut aboutir à la liaison de l'atome ou de la molécule avec cette surface.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbé [45].

Différents types d'adsorption sont distingués selon la nature de la force attractive qui prédomine dans une situation donnée. Cependant, on ne distingue souvent que deux types d'adsorption :

- L'adsorption de sphère externe dite non spécifique ou physisorption.
- L'adsorption de sphère interne dite spécifique ou chimisorption.

Dans le premier cas, le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice, et l'adsorption se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals avec la possibilité d'adsorption en plusieurs couches, elle est facilement réversible [46].

Dans l'adsorption de la sphère interne en revanche le cation perd son cortège de molécules d'eau, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

L'adsorption chimique est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

### III.2- Paramètre influençant l'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption lors d'une étude sont le pH du milieu, la température, la surface spécifique de l'adsorbant, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat et la concentration initiale de l'adsorbat.

### III. 3- Equilibres d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

#### III.3.1- Isothermes d'adsorption

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase aqueuse.

Les isothermes d'adsorption indiquent la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et de son degré de sorption sur la surface de l'adsorbant à une température constante [47].

##### III.3.1.1- Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre isothermes principales classées par Giles et al, 1960 : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) [48].

- **Classe L**

La forme est hyperbolique et la courbe s'approche d'une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche.

- **Classe S**

La première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des

molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [49].

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [50].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [51].

### **III.3.1.2- Types d'isothermes**

Il existe plusieurs modèles d'isotherme pour analyser les données expérimentales et pour décrire l'équilibre d'adsorption. Ce sont les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin- Radushkevich, etc.... Cependant, les deux modèles les plus appliqués et utilisés dans le système solide-liquide pour décrire les isothermes d'adsorption sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [52].

#### **III.3.1.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir, 1918**

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins [53].

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $b$  par l'équation [54]

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad \text{III.1}$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_{ads}} = \frac{1}{b.Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{III.2}$$

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

$Q_{ads}$  : est la quantité adsorbée (mg/g) ;

$b$  : est la constante de dissociation de Langmuir (L/ g), il dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbât ;

$Q_m$  : est la quantité de l'adsorbant nécessaire pour compléter la monocouche.

En portant  $(C_e / Q_{ads})$  en fonction de  $C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/b.Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ . Cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $b$ .

### III.3.1.2.2- Isotherme d'adsorption de Freundlich (1926)

Ce modèle est basé sur la distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide, l'équation se présente sous forme [55].

$$Q_{ads} = K_F . C_e^{1/n} \quad \text{III.3}$$

La forme linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\log Q_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{III.4}$$

$Q_{ads}$ : quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$K_F$  : et  $n$  : sont des constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant).

### III.3.2- Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données [56].

L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

- un transport au sein de la phase liquide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant ;
- son transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion qui prend place dans la phase liquide mais à l'intérieur des pores du solide (macropores) ;
- le transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est appelé diffusion interne dans le solide [57].

### III.3.3- Vitesse d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre et le mode cinétique qui gère l'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Elle dépend des caractéristiques du système étudié.

#### III.3.3.1- Modèles cinétiques

Deux modèles cinétiques ont été testés :

- Le modèle pseudo-premier ordre de Lagergreen (1898) donné par l'équation suivante [58].

$$(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 \cdot t \quad \text{III.5}$$

$K_1$  : la constante de la vitesse ( $\text{mn}^{-1}$ ) déterminé par le tracé  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps.

$Q_e$  : quantité du métal adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$  : quantité du métal adsorbée à l'instant t (mg/g).

Cependant, ce modèle n'a pas été validé pour cette étude (coefficient de corrélation faible).

• Le modèle pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption. Il est donné par l'équation suivante [59].

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{III.6}$$

$K_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (g/mg/mn).

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;  $Q_t$ : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps de contact (mn)

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{III.7}$$

### III.3.3.2- Modèle de transfert de matière intra particulaire

Weber et Morris [60] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire en considérant les hypothèses suivantes:

- la distribution initiale dans la sphère est constante;
- la concentration à la surface est égale à la concentration initial pour  $t > 1$ ;
- la concentration du soluté à l'intérieur de la particule est négligeable

$$Q_{ads} = K_i \times t^{0.5} \quad \text{III.8}$$

$Q_{ads}$ : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

t : temps (mn)

$K_i$  : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g.mn<sup>0.5</sup>)

### III.3.3.3 Modèle de transfert de matière externe

Le coefficient de transfert de matière externe est déterminé en considérant les hypothèses suivantes :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à  $t=0$
- la diffusion intra particulaire est négligeable (le transfert de matière est à négliger).

$$\frac{C_t}{C_i} = K_{ex} \cdot t \quad \text{III.9}$$

$C_t$  : concentration du métal à l'instant t (mg/L) ;  $C_i$  : concentration initiale du métal (mg/L) ;

$K_{ex}$  : constante de diffusion externe (mn<sup>-1</sup>).

**III.4- Application à l'adsorption**

L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif attractif et efficace pour l'élimination des colorants, des odeurs et des polluants organiques et inorganiques notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux et aisément acquis [61].

## Introduction

Pour la détermination des caractéristiques de l'argile naturelle et traitée ainsi que le dosage des ions métalliques présents en solution aqueuse, les techniques d'analyses (disponibles) ont été employées.

### IV.1- Caractérisation des argiles

#### IV.1.1 - La diffraction de rayons X (DRX)

Une des manières de reconnaître les argiles est l'analyse par diffraction de rayons X, c'est une des méthodes physique d'investigation de la structure des solides cristallisés.

- Principe

Une poudre cristallisée finement broyée contient un très grand nombre de petits cristaux, des cristallites, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Un tel échantillon est placé sur le trajet d'un faisceau monochromatique de rayons X, les plans des cristallites orientés à des angles corrects pour satisfaire la condition de « Bragg » diffractent. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », ont lieu si la différence de marche des faisceaux est un multiple entier de la longueur d'onde. [62]

$$\text{Différence de marche} = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Cette quantité doit être égale à un multiple entier, n, de la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{IV.1}$$

d = distance entre deux plans cristallographiques ( $\text{Å}^\circ$ ).

$\theta$  = demi-angle (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement utilisé.

n = nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

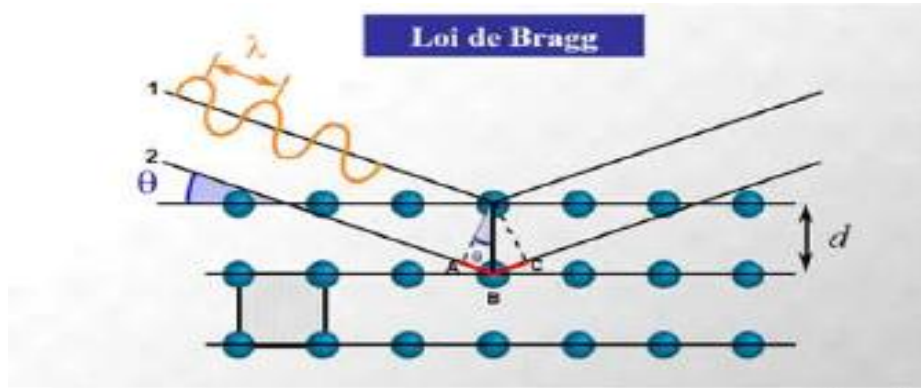


Figure IV.1- Loi de Bragg.

#### IV.1.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

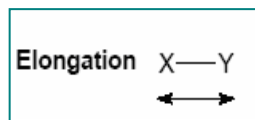
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est devenue une technique essentielle pour l'étude des argiles. Elle complète les résultats des analyses chimiques et des rayons X.

- Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ainsi que l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [63].

Lorsqu'une molécule soumise à une radiation infrarouge se met à vibrer, elle met en jeu deux types de vibration :

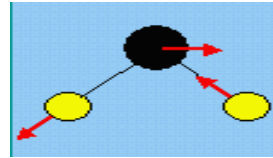
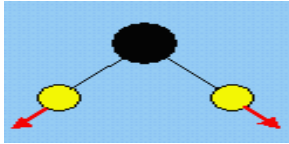
1- vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison X- Y, notée «  $\nu_{xy}$  »



Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques :

Mode symétrique

Mode antisymétrique



2- vibration de déformation, correspondant à la variation d'un angle de valence

$\delta$  : déformation dans les plan



$\gamma$  : déformation hors du plan

Le spectre IR représente graphiquement le pourcentage d'énergie absorbée en fonction du nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , est donné par la relation

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{IV.2}$$

Il dépend de la masse réduite  $\mu$  du système X-Y et de la constante de force de la liaison « k ».

### IV.1.3- Caractérisation morphologique (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage, est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

- Principe

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0.01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

### IV.1.4- Aire massique

La surface spécifique ou l'aire massique, c'est l'aire de la surface externe d'un solide et de la surface interne de ses macropores et micropores accessibles par unité de masse de ce solide.

- Principe

On détermine l'aire massique d'un solide, après dégazage par adsorption physique d'une monocouche de gaz qui est l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz les résultats obtenus sont exploités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller. [64]

$$\frac{P/P_0}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{IV.3}$$

$V_a$  : Volume du gaz adsorbé sous la pression  $P$

$V_m$  : Volume de gaz nécessaire pour saturer une monocouche.

$P$  : pression d'équilibre d'adsorption.

$P_0$  : pression de vapeur de l'adsorbant.

$C$  : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption.

On procède au tracé de la transformation linéaire B.E.T en portant  $(P/P_0) / V_a (1-P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite de pente  $(C-1) / V_m$  et l'ordonnée à l'origine est  $1/V_m C$

La surface spécifique ( $S_s$ ) est donnée par la relation suivante

$$A_s = \frac{V_m N \sigma}{22414} \quad \text{IV.4}$$

Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer  $A_s$ .

$\sigma$  : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ );

$N$  : nombre d'Avogadro ;  $V_m$  : exprimé en  $\text{cm}^3 / \text{g}$  ;  $A_s$  : exprimé en  $\text{cm}^2 / \text{g}$ .

## IV.2- Analyses des solutions

### IV. 2.1- Spectrophotométrie d'absorption et d'émission atomiques

La spectrophotométrie d'absorption atomique, est une technique quantitative, utilisée pour la mesure des éléments minéraux dans une large gamme de types d'échantillon mis en solution. C'est une méthode de dosage d'éléments chimiques, fondée sur l'absorption de radiation en phase vapeur.

- Principe

Un atome absorbera la lumière à des longueurs d'onde très spécifiques, par exemple le cuivre (Cu) absorbera à des longueurs d'onde différentes du potassium (K). chaque élément, a donc une lampe spécifique (lampe à cathode creuse) qui émet la lumière à une longueur d'onde spécifique. Un monochromateur est utilisé, pour isoler la longueur d'onde individuelle sélectionnée, pour l'analyse et l'intensité qui est mesurée par le détecteur.

- Une flamme est utilisée pour produire des atomes libres, qui vont absorber la lumière de la lampe source à une certaine longueur d'onde. Il en résulte une baisse de l'intensité de la lumière enregistrée, au niveau du détecteur. La mesure de la diminution de cette énergie, permet de mesurer la quantité d'éléments rencontrés, par le faisceau de photons.

- En comparant l'absorption mesurée d'un élément inconnu, avec celle d'une série de standards de concentration connue (droite d'étalonnage), la concentration de l'élément inconnu, peut être calculée ou déduite de la droite d'étalonnage par extrapolation.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbants la lumière, selon la loi de Beer Lambert, d'où l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique «  $\epsilon$  », et au trajet optique «  $b$  », et à la concentration «  $c$  » selon la relation :

$$A = C \times b \times \epsilon = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{IV.5}$$

A: l'absorption ; C : la concentration ;  $\epsilon$  : le coefficient d'absorption moléculaire ;

$I_0$ : intensité initiale de la source lumineuse ; b: la longueur du trajet optique ;

I: intensité après absorption.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. Elle est limitée pour des faibles concentrations quelques (mg/L). Certains phénomènes de perturbations ou d'interférences, peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus.

La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

**IV.2.1.1- Conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique pour les ions métalliques Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>**

Dans le cas de notre étude les conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique des ions métalliques Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> sont regroupés dans le tableau suivant.

Elément	Domaine de linéarité (mg/L)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Zinc	0 - 2	Air - Acétylène	213.9
Plomb	0 - 30	Air - Acétylène	383.3

## Introduction

Dans cette partie de ce travail, nous avons, d'abord, procédé à la préparation de l'argile (lavage et traitement acide), sa caractérisation et son utilisation comme adsorbant pour l'élimination des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ . L'étude des paramètres influençant l'effet du comportement adsorptif des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par l'argile traitée que l'on retrouve dans les eaux de rejets ont été examinés.

La modélisation du mécanisme d'adsorption et l'étude des équilibres a été faite selon les modèles empiriques de Langmuir et Freundlich. Les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre de Lagergren ont été utilisées pour expliquer la cinétique d'adsorption.

## V.1 Préparation des échantillons

Dans ce travail, nous disposons d'une bentonite, provenant du gisement de Mostaganem (N.O. d'Algérie) commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux (E.N.O.F.). Toutes les expériences ont été réalisées sur un même lot (Fonderie).

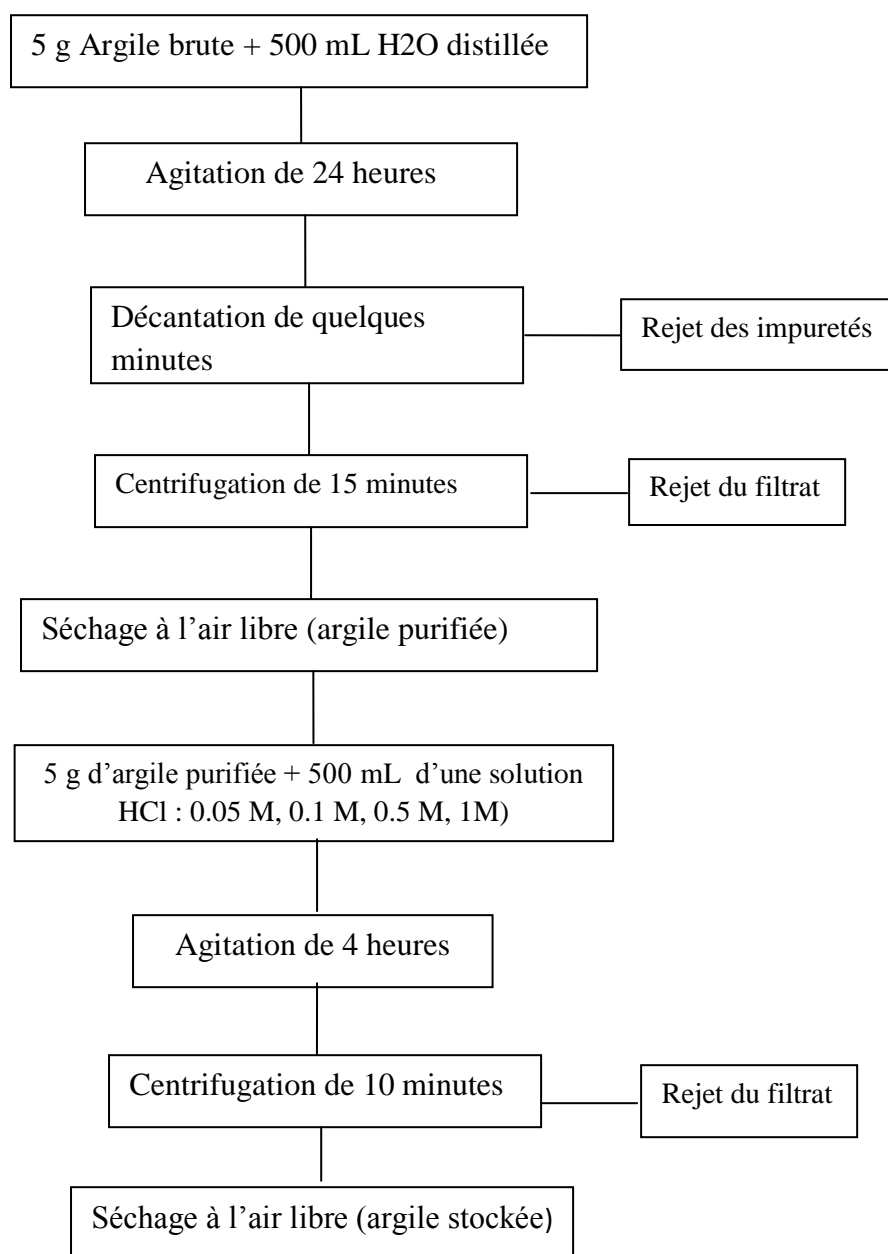
### V.1.1 Lavage avec l'eau distillée

Pour l'obtention d'une argile débarrassée de certaines impuretés, nous avons procédé à un lavage de l'échantillon à l'eau distillée [65].

Dans un erlenmeyer de 1000 mL, 5 g d'argile sont mis en contact avec 500 mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 24 heures. Après décantation de quelques minutes, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à une vitesse de 4000 tour /min. Après séparation, le solide (argile lavée) obtenu est séché à l'air libre, puis finement broyé dans un mortier et stocké pour la suite de l'étude.

### V.1.2 Traitement acide de l'argile lavée

Dans un erlenmeyer, on mélange 5 g d'argile lavée avec 500 mL d'une solution d'acide HCl de concentration désirée (0.05M, 0.1M, 5M et 1M HCl). Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures. La séparation des deux phases s'effectue par centrifugation. L'argile ainsi recueillie est séchée à l'air libre puis finement broyée et stockée pour la suite des analyses. Le schéma V.1 englobe toutes les opérations effectuées pour la purification ainsi que le traitement de notre argile.



**Figure V.1** : Procédure de la préparation de l'argile (lavage à l'eau dist. et traitement acide)

### V.1.3 Le pH

Les résultats obtenus de la mesure du pH des suspensions argileuses pour les différents échantillons sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau V.1:** pH de suspension argileuse (argile naturelle et traitée)

Echantillon	Lavée avec (H <sub>2</sub> O) dist.	Argile traitée 0.05 M HCl	Argile traitée 0.1M HCl	Argile traitée 0.5 M HCl	Argile traitée 1 M HCl
<b>pH</b>	9.8	1.76	0.95	0.32	-0.18

## V.2 Caractérisation physico-chimique de l'argile (naturelle et traitée)

Les propriétés physico-chimiques et structurales ainsi que la composition chimique de notre argile naturelle et traitée ont été obtenues à l'aide de la diffraction aux rayons X (DRX), la spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la Surface spécifique (Ss), la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les tableaux V (2 et 3) regroupent les principales caractéristiques physiques et la composition chimique de l'argile naturelle (brute) respectivement [66].

**Tableau V.2:** Caractéristiques physiques de l'argile naturelle

Argile	Bentonite de Mostaganem
Type	Fonderie
Surface spécifique	65 m <sup>2</sup> / g
Humidité	10 % max
Perte au feu (1000°C)	0.6 % max
Viscosité	15 cp / min
Gonflement	0.8 %

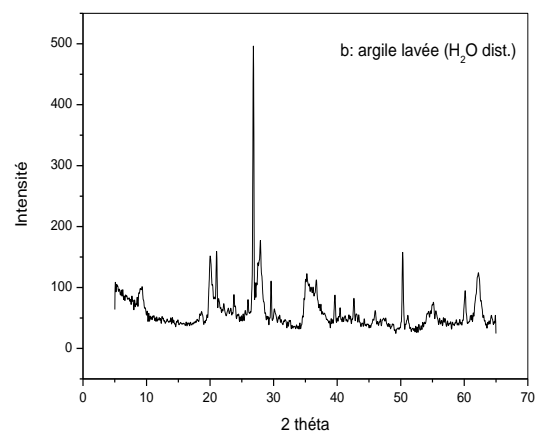
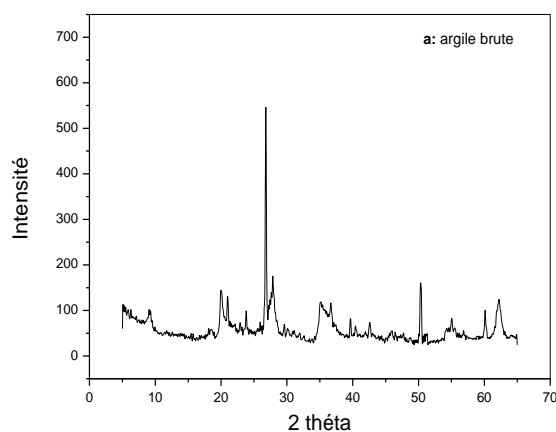
**Tableau V. 3:** Composition chimique de l'argile naturelle

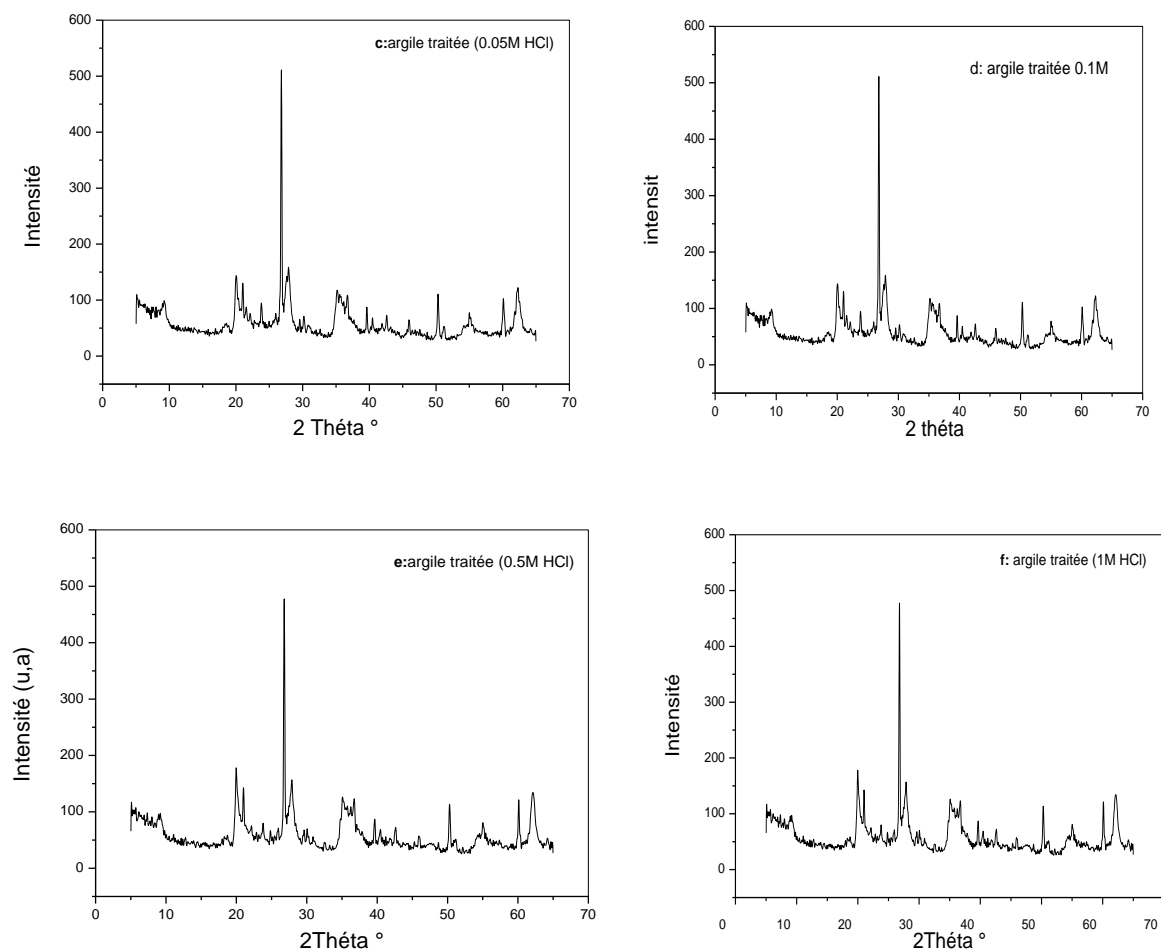
Composition chimique	(%)
SiO <sub>2</sub>	55 - 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 18
Na <sub>2</sub> O	1 - 3
CaO	1 - 5
K <sub>2</sub> O	0.76 - 1.75
MgO	2 - 3

### V.2.1 La diffraction des rayons X (RDX)

Une des manières de reconnaître les argiles est l'analyse par diffraction de rayons X. L'ensemble des spectres de diffraction aux rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre Philips PW1730. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont la raie  $K\alpha_1 = 1.5406\text{\AA}$ . Les conditions d'alimentation du tube sont:  $V = 40\text{ kV}$  et  $i = 30\text{ mA}$ . Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $60^\circ$ . Les figures V.2.1 (a, b, c, d, e, f) présentent les diffractogrammes de rayons X de notre argile brute, lavée à l'eau distillée et traitée avec une solution  $0.05\text{M}$ ,  $0.1\text{M}$ ,  $0.5\text{M}$  et  $1\text{M HCl}$ , respectivement. L'examen des diffractogrammes des figures V.2.1 (a, b, c, d, e, f) permet d'identifier les différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature [67]. On note la présence:

- du quartz à  $2\theta : 21^\circ, 26.8^\circ$  et  $50^\circ$  comme impureté cristalline majeure dans les six échantillons avec une modification du pic à  $2\theta = 50^\circ$  qui devient moins intense pour l'argile traitée figure V.2.1 (c, d, e, f).
- la calcite dont le pic se trouve à  $2\theta = 29.5^\circ$ , cas de l'argile lavée avec  $\text{H}_2\text{O}$  dis. figure V.2.1b, disparaît dans le cas des autres échantillons traités.
- le feldspath considéré comme impureté dans l'argile brute à  $2\theta = 24^\circ$ , figure V2.1a, disparaît dans les échantillons traités.
- les pics, à  $2\theta = 9^\circ, 20^\circ, 27.9^\circ, 35^\circ, 55^\circ$  et  $62^\circ$ , mettent en évidence la présence de la montmorillonite et l'intensification de certaines raies localisées à  $2\theta = 6^\circ$  et  $29^\circ$ , dans l'argile traitée, peut être expliquée par la quantité importante de la montmorillonite [68, 69].





**Figures V.2.1** (a, b, c, d, e, f) : Diffractogrammes d'argile brute, lavée avec H<sub>2</sub>O et traitée (HCl : 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1 M)

## V.2.2 - Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer Spectrum One. La méthode consiste en la préparation des pastilles contenant 1% en poids de l'échantillon avec KBr pur et sec. On obtient une pastille solide. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

Généralement le spectre infrarouge est divisé en deux sections :

- la section de droite (les bandes sont situées dans le domaine < 1500 cm<sup>-1</sup>) comprend un très grand nombre de bandes d'intensité et de formes variées. Dans cette partie du spectre, seules les bandes d'intensité nette sont considérées. Elle est appelée empreinte digitale.

-la section de gauche (les bandes sont situées dans le domaine  $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Elle comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels [70].

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

- O-H dans  $\text{H}_2\text{O}$  d'hydratation ou de coordination ;
  - O - Mg dans les octaèdres
  - Si-Al et Si-O-Si dans les tétraèdres [71].
- La liaison O-H

Le groupement OH est libre au voisinage de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , mais sous l'influence de diverses associations, comme la liaison hydrogène (O-H...O), les bandes de ces groupes se déplacent vers les fréquences plus basses [72].

Dans le cas de notre étude, la bande est située à  $3460.45 \text{ cm}^{-1}$  pour l'argile naturelle, à  $3458,09 \text{ cm}^{-1}$  pour l'argile lavée et à  $3434,82 \text{ cm}^{-1}$  pour l'argile traitée. Cette bande d'absorption est attribuée à l'eau adsorbée.

La bande d'absorption située à  $1638.16 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées HOH,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ .

Les bandes situées à environ  $1045.90 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de valence Si-O du réseau argileux. Généralement la liaison Si – O est située entre  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  [73].

- La liaison Al–OH est caractérisée par un pic à  $914.68 \text{ cm}^{-1}$  dans l'argile naturelle. Les bandes de vibration Al-OH de valence à  $3620 \text{ cm}^{-1}$  et de déformation à  $915 \text{ cm}^{-1}$  indiquent que cette argile est di octaédrique de type smectites [74].

Les pics situés entre  $875.52$  et  $727.27 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de valence et de déformation de certaines impuretés [75].

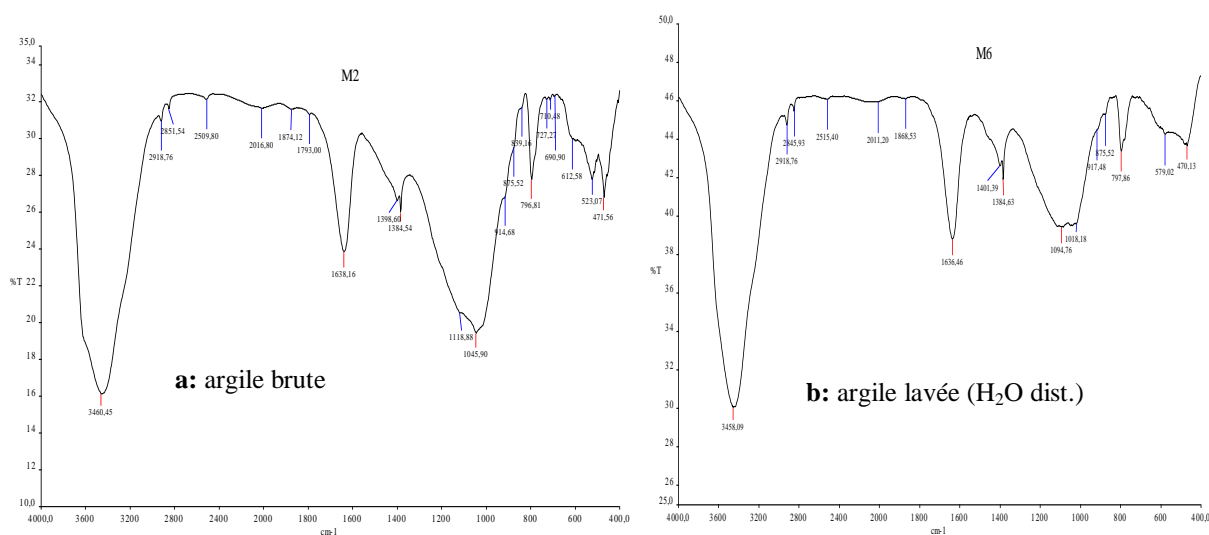
Les bandes de déformation vers  $523 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations Si-O-Al et celles à  $470 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations Si-O-Mg.

L'ensemble des résultats de l'analyse FT-IR de notre argile brute, lavée à l'eau distillée et traitée avec du HCl (0.05M, 0.1M, 0.5M et 1M) et l'attribution des principaux pics, figures V.2.2 (a, b, c, d, e, f), sont regroupés dans le tableau V.4

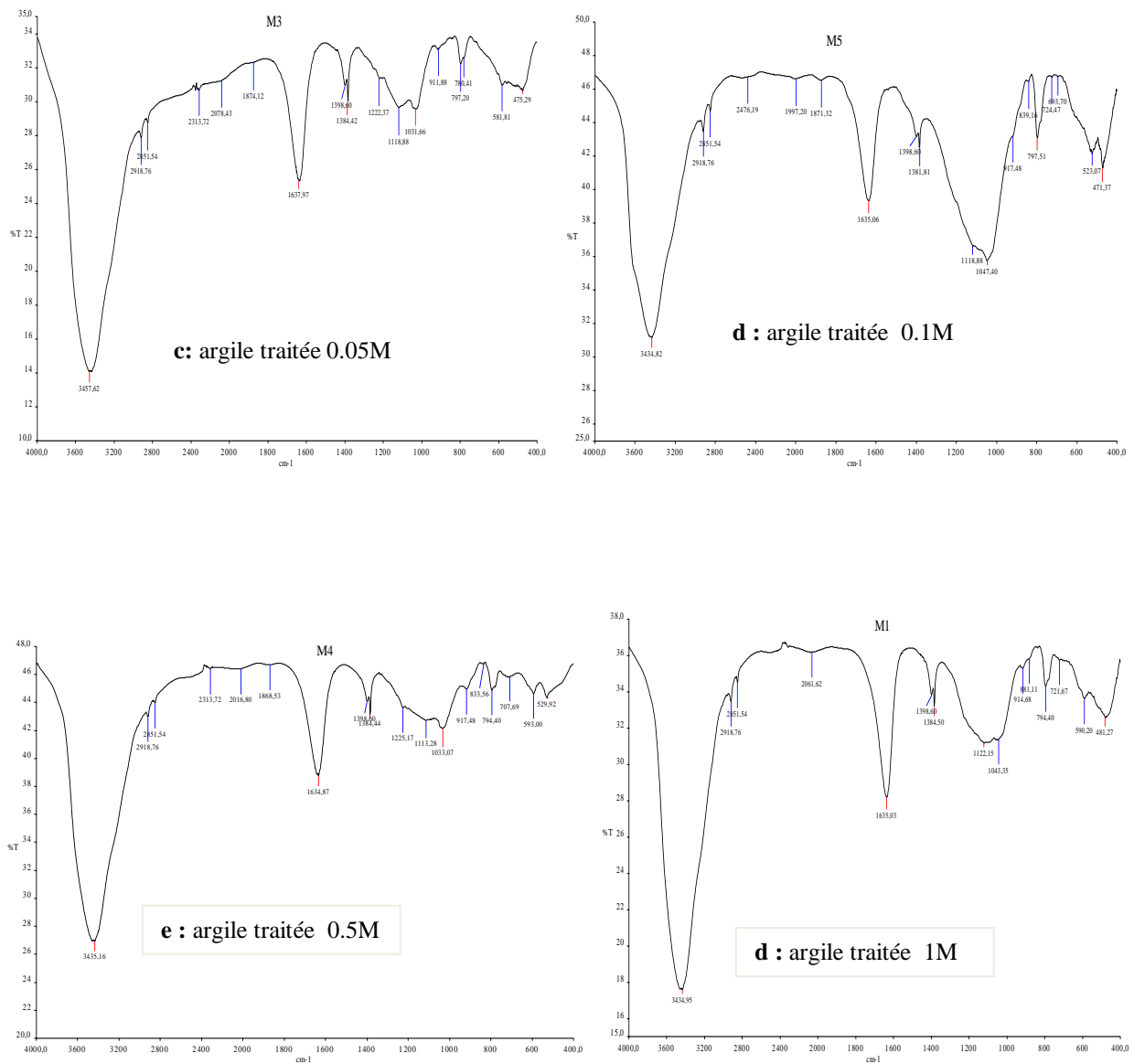
**Tableau V.4** : Principales bandes d'absorption IR de l'argile naturelle et traitée (HCl)

(a : argile brute, b: argile lavée (H<sub>2</sub>O dis) ; argile traitée (c : 0.05M, d:0.1 M, e : 0.5 M, f : 1 M)

A	b	c	D	e	f	Attribution
3460.45	3458.09	3457.62	3434.82	3435.16	3434.95	Elongation O - H (H <sub>2</sub> O) d'hydratation
1638.16	1636.46	1637.97	1635.06	1634.87	1635.03	Déformation (H <sub>2</sub> O)
1118.88	1094.76	1118.88	1118.88	1113.28	1122.15	Vibration Si -O
1045.90	1018.18	1031.66	1047.40	1033.07	1043.35	Elongation antisymétrique Si - O - Si
914.68	917.48	911.88	917.48	917.48	914.68	Déformation des bandes Al-OH
796.81	797.86	797.20	797.51	794.40	794.40	Elongation symétrique Si-O-Si
523.07			523.07	529.92		Vibration de déformation Si-O- Al
471.56	470.13	475.29	471.37		481.27	Déformation de Si- O-Mg



**Figures V.2.2**: Spectre IR de l'argile naturelle (a: brute, b: lavée à l'eau distillée)



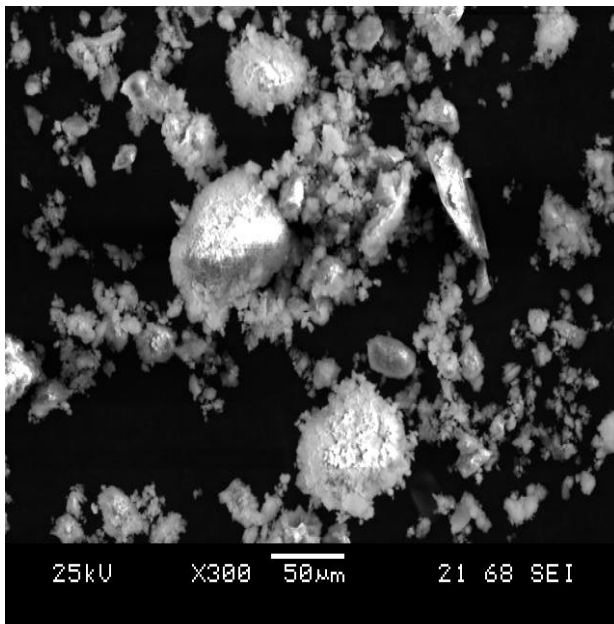
**Figures V.2.2** (c, d, e, f): Spectre IR de l'argile traitée (c: 0.05M, d: 0.1M, e: 0.5M, f:1M HCl)

### V.2.3- Microscope électronique à balayage

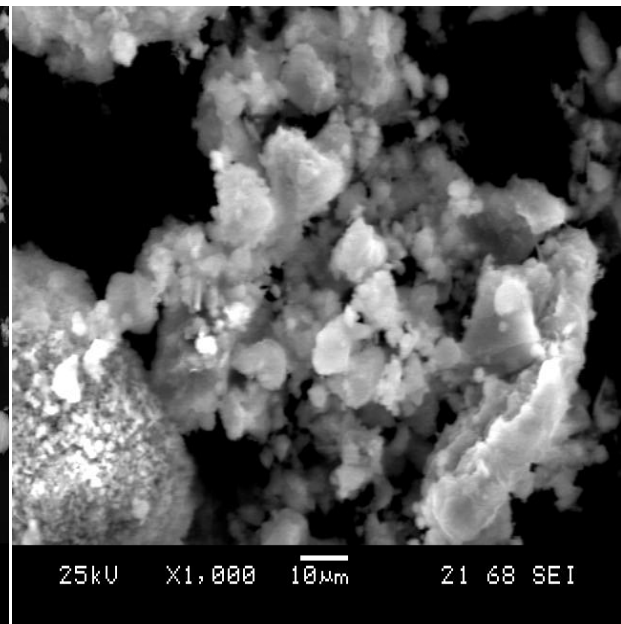
La caractérisation par le microscope électronique à balayage à l'aide d'un appareil de marque DCOL JSM 6830 à la faculté de génie mécanique département des sciences de métaux (SDM). Les micrographes de l'argile lavée avec l'eau distillée, traitée avec HCl : 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M et 1 M sont présentés sur les figures V.2.3 (a, b, c, d, et e) respectivement.

L'observation en microscope électronique à balayage révèle une structure régulière sous forme de flocons.

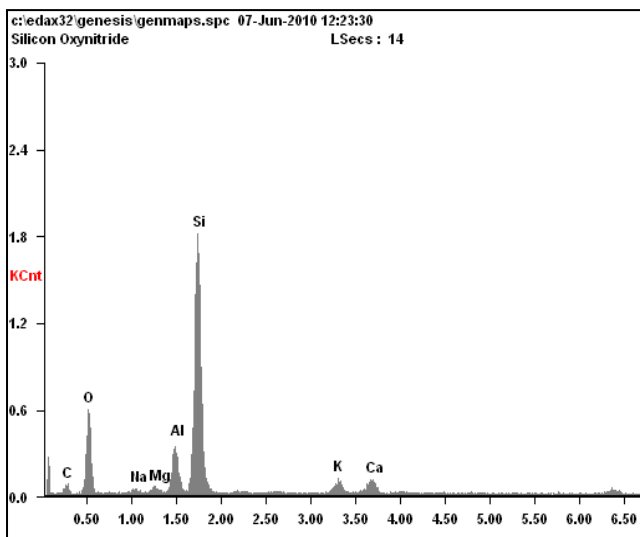
On remarque sur la figure V.2.3 a<sub>1</sub>, différentes morphologies à majorité de forme flocon, avec une dimension qui avoisine 6 µm pour les petites et quelques gros amas de flocons qui avoisine de 80 µm. Avec un autre agrandissement (X 1000), figure V.2.3 a<sub>2</sub>, on voit bien que les petits flocons de poudre forment ces gros flocons et laissent entre eux des pores moins volumineux que ceux laissés entre les gros.



(a<sub>1</sub>)



(a<sub>2</sub>)

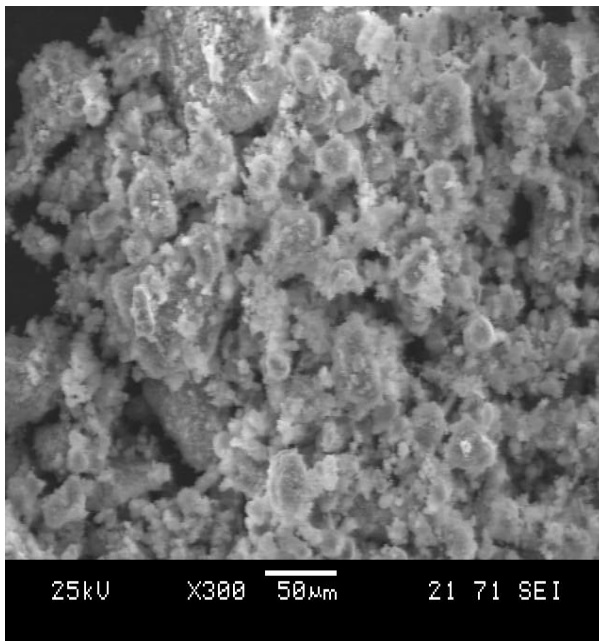


<i>CK</i>	<b>17.97</b>	<b>27.64</b>
<i>OK</i>	38.20	44.10
<i>NaK</i>	00.88	00.70
<i>MgK</i>	00.94	00.71
<i>AlK</i>	05.63	03.85
<i>SiK</i>	31.49	20.71
<i>KK</i>	02.26	01.07
<i>CaK</i>	02.64	01.22

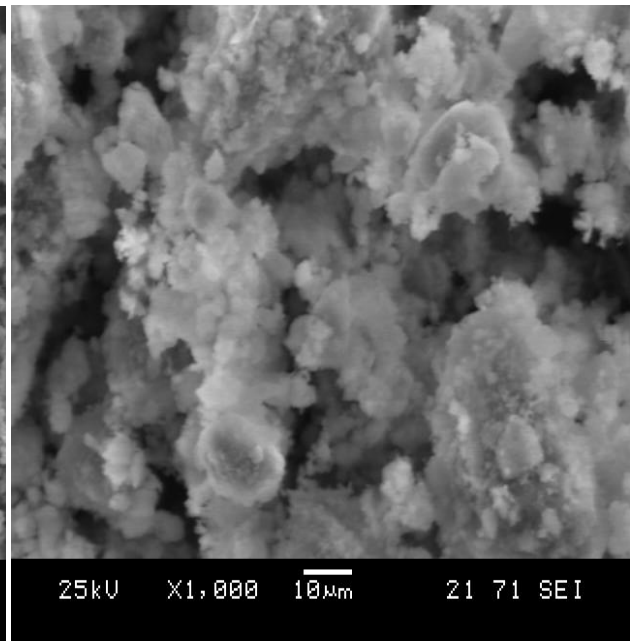
Figure V.2.3(a)

La comparaison des micrographes permet de constater, figure V.2.3 b, que l'accumulation des petits flocons entraînent la formation des flocons plus volumineux de taille moyen qui avoisine les 50  $\mu\text{m}$  de diamètre si l'on suppose que ces derniers prennent une forme plus ou moins sphérique.

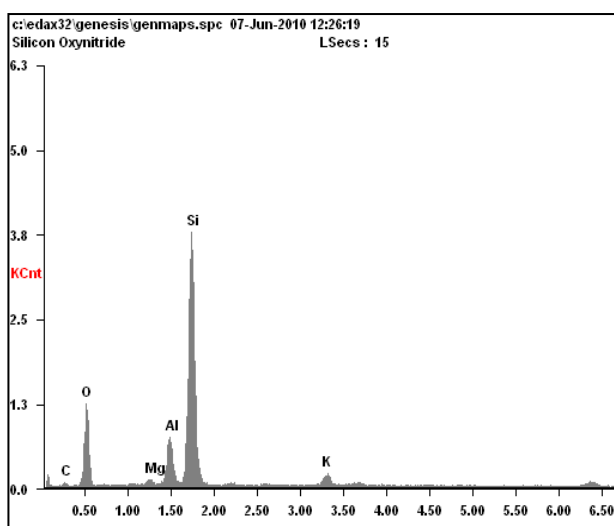
L'espace laissé par ces flocons est moins dense que celui de la poudre, figure V.2.3 .a.



(b<sub>1</sub>)



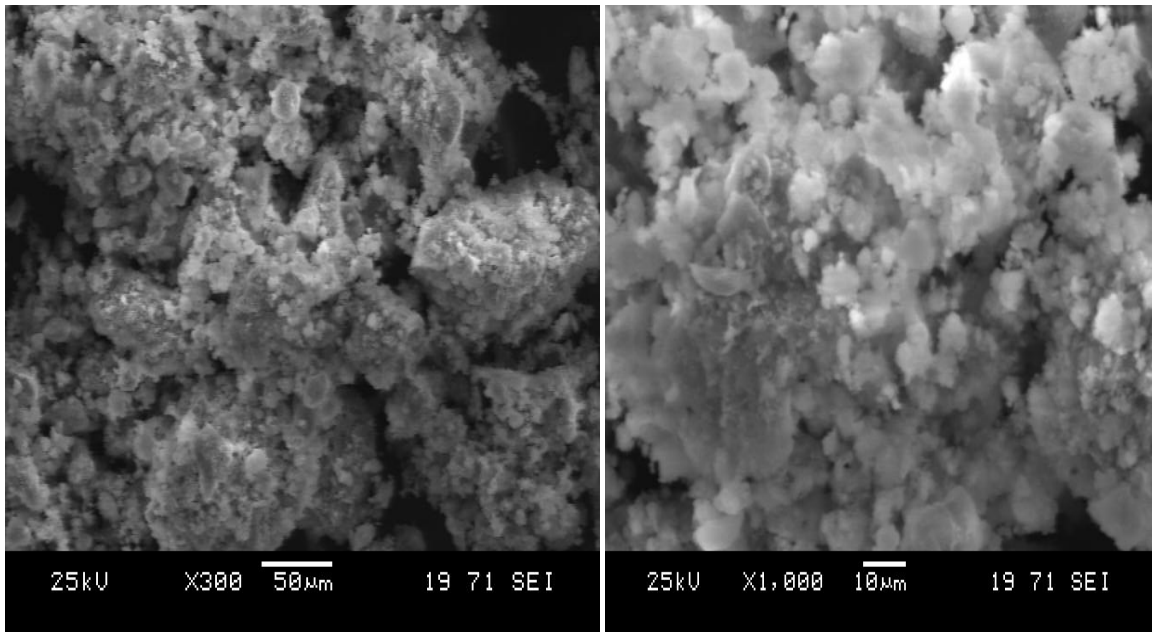
(b<sub>2</sub>)



	Wt%	
C K	07.91	13.08
O K	41.02	50.96
MgK	01.14	00.93
AlK	07.23	05.32
SiK	40.06	28.35
KK	02.64	01.34

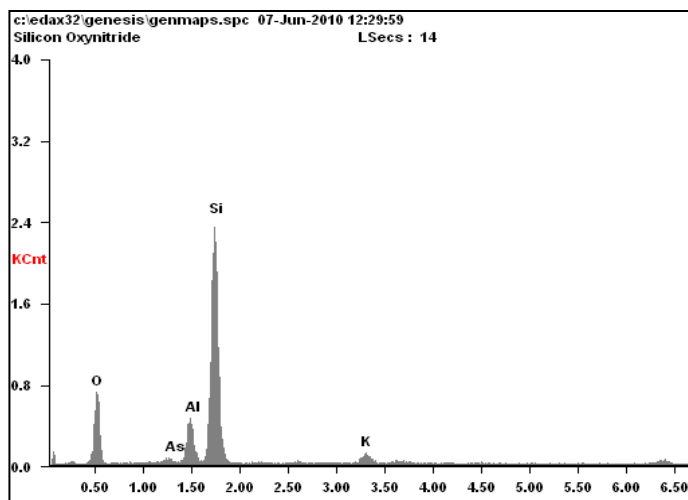
Figure V.2.3 (b)

La figure V.2.3 c, révèle presque la même morphologie que celle de la précédente, figure V.2.3.b, avec formation de flocons de taille deux à trois fois la taille de ce dernier qui avoisine les 150  $\mu\text{m}$ .



(c<sub>1</sub>)

(c<sub>2</sub>)

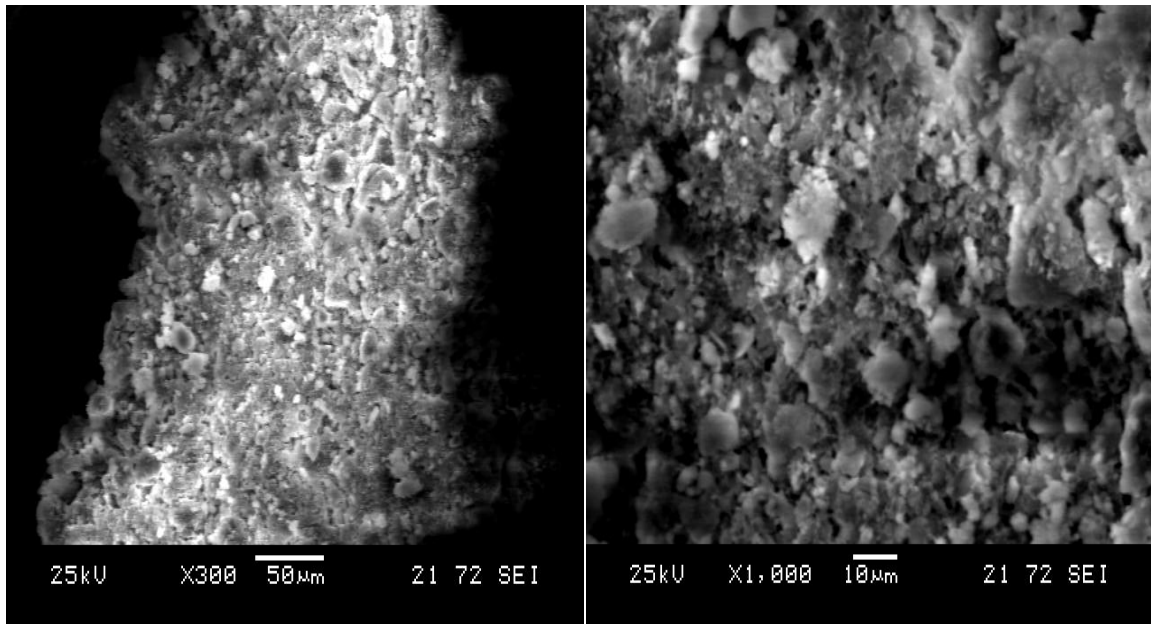


<i>O K</i>	<b>41.79</b>	<b>56.35</b>
<i>AsL</i>	01.43	00.41
<i>AlK</i>	07.90	06.32
<i>SiK</i>	46.06	35.37
<i>KK</i>	02.82	01.56

Figure V.2.3 (c)

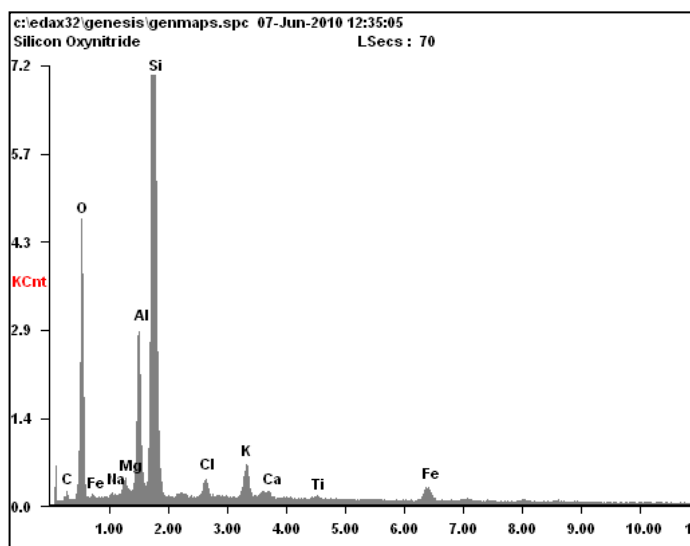
Les deux figures V.2.3 (d et e) révèlent la même morphologie du point de vue taille et des flocons qui avoisinent les 20  $\mu\text{m}$ .

Il est à noter que la répartition des pores créés par l'accumulation des flocons est uniforme pour ces deux dernières poudres par rapport aux précédentes.



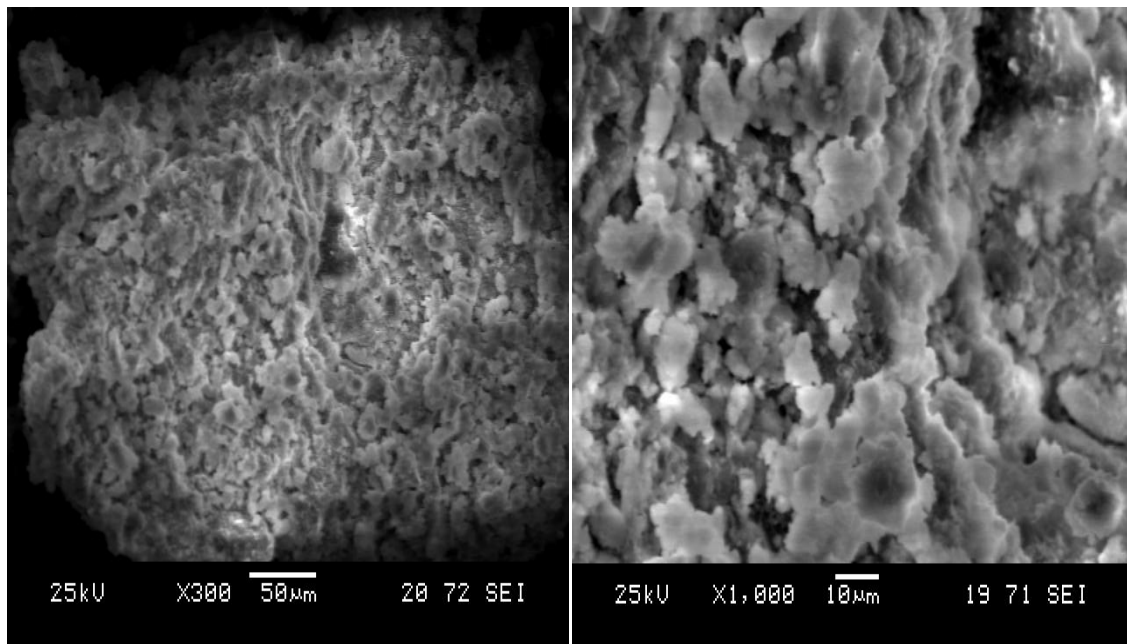
(d<sub>1</sub>)

(d<sub>2</sub>)



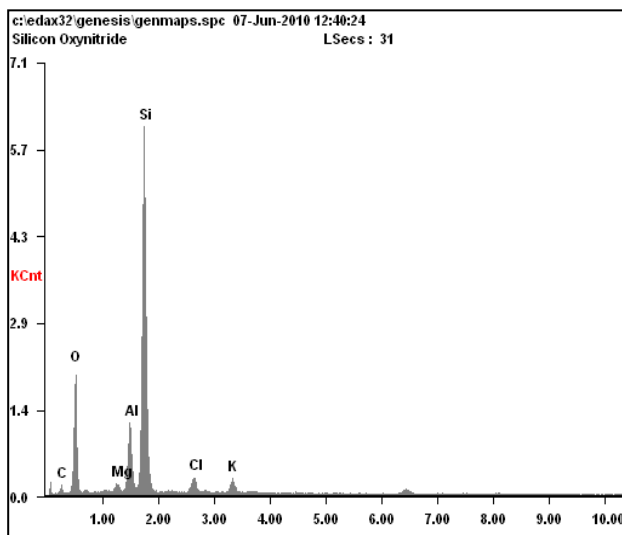
<i>CK</i>	08.32	14.03
<i>OK</i>	38.48	48.68
<i>NaK</i>	00.61	00.54
<i>MgK</i>	01.11	00.93
<i>AlK</i>	06.86	05.15
<i>SiK</i>	38.71	27.90
<i>ClK</i>	01.14	00.65
<i>KK</i>	02.13	01.10
<i>CaK</i>	00.44	00.22
<i>TiK</i>	00.22	00.09
<i>FeK</i>	01.99	00.72

Figure V.2.3 (d)



(e<sub>1</sub>)

(e<sub>2</sub>)



<i>CK</i>	13.17	20.91
<i>OK</i>	40.02	47.69
<i>MgK</i>	01.00	00.78
<i>AlK</i>	06.48	04.58
<i>SiK</i>	35.35	24.00
<i>ClK</i>	02.08	01.12
<i>KK</i>	01.90	00.93

Figure V.2.3 (e)

Figures V.2.3 (a, b, c, d, e) : Micrographes d'argile lavée à l'eau distillée et traitée avec HCl (0.05M, 0.1M, 0.5M et 1M) ; (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>, e<sub>1</sub> : X 300) ; (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>, e<sub>2</sub> : X 1000)

### V.2.4- Surface spécifique (Ss)

Les mesures de la surface spécifique des argiles lavées avec l'eau distillée, traitées avec HCl : 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M et 1 M est estimée par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller) sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2010.

**Tableau V.5** : Surface spécifique de l'argile lavée H<sub>2</sub>O distillée et traitée (HCl) (0.05M, 0.5 M, et 1 M)

Argile lavée et traitée HCl : 0.05, 0.5 et 1 M	Lavée avec H <sub>2</sub> O distillée	0.05 M	0.5 M	1 M
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	17.6504	27.3386	32.1401	32.4517
Surface spécifique externe (m <sup>2</sup> /g)	15.0666	25.5864	28.5158	29.1054
Air microporeuse (m <sup>2</sup> /g)	2.5038	1.7522	3.6243	3.3463

### V.3 Adsorption des ions Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> par l'argile traitée.

Dans cette partie de notre travail, nous examinons l'effet du traitement acide sur le pouvoir adsorbant de l'argile pour l'élimination des ions Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> en solution aqueuse ainsi que les paramètres susceptibles d'influencer cette élimination par adsorption. Le rendement d'élimination est calculé selon la relation :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{V.1}$$

#### V.3.1- Paramètres influençant l'adsorption

##### V.3.2.1- Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

Une étude cinétique de l'adsorption des ions métalliques (Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) a été effectuée à température ambiante, en fixant la concentration initiale en ions métallique à 10 mg/L, le pH des solutions à 5 et/ou 6, selon l'ion métallique présent en solution (Pb<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>), la masse d'argile à 1 g en faisant varier le temps d'agitation de 10 à 120 minutes.

##### V. 3.2.2- Influence du pH sur l'adsorption des ions Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption de Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> sur l'argile, nous avons introduit dans une solution de 100 mL et de concentration 10 mg/L en métal, 1g d'argile et nous avons fait varier le pH de 2 à 8, en maintenant l'agitation constante pendant une heure.

##### IV.3.2.3 Influence de la masse d'argile sur l'adsorption: cas des ions Zn<sup>2+</sup>

L'influence de la variation de la masse d'argile traitée sur l'adsorption a été examinée entre 0.1g et 8 g dans le cas des ions  $Zn^{2+}$ . L'adsorption a été réalisée à température ambiante, en maintenant les paramètres suivants constants: concentration initiale du métal: 10 mg/L pour un pH = 6 et un temps de contact de 1heure.

### V3.2.4- Influence de la concentration des ions $Zn^{2+}$ sur l'adsorption

L'interaction de l'argile avec les ions  $Zn^{2+}$  à concentration variable a été étudiée comme suit : à 100 mL d'une solution contenant des quantités du métal variant entre 5 et 100 mg/L, on ajoute 1 g d'argile en maintenant le pH = 6 et le temps d'agitation : 1 heure.

### V.3.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption indiquent la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et de son degré de sorption sur la surface de l'adsorbant à une température constante.

Le tracé des isothermes d'adsorption du zinc sur 1g d'argile traitée est obtenu en faisant varier la concentration initiale de 5 à 100 mg/L. La quantité adsorbée  $Q_{ads}$  (mg/g) est exprimée par la relation.

$$Q_{ads} = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad V.2$$

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/L) ;  $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$V$  : volume de la solution (mL)

$m$  : masse d'argile (g)

Il existe plusieurs modèles d'isothermes pour décrire l'équilibre d'adsorption et analyser les données expérimentales. Ce sont les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin- Radushkevich, etc.... Cependant, les modèles les plus appliqués et utilisés fréquemment dans le système solide-liquide pour décrire les isothermes d'adsorption sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [76].

Ces deux modèles (Langmuir et Freundlich) ont été testés dans ce travail pour décrire les données de l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par l'argile traitée :

- Isotherme de Langmuir [77]

$$Q_{ads} = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad V.3$$

$Q_m$  : est la quantité de l'adsorbant nécessaire pour compléter la monocouche (mg/g).

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

$b$  : est la constante de dissociation de Langmuir (L/mg).

- Isotherme de Freundlich [78]

$$Q_{ads} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad V.4$$

$Q_{ads}$  : quantité du soluté adsorbée par 1g d'argile (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);  $K_f$  et  $n$  : constantes d'adsorption de Freundlich

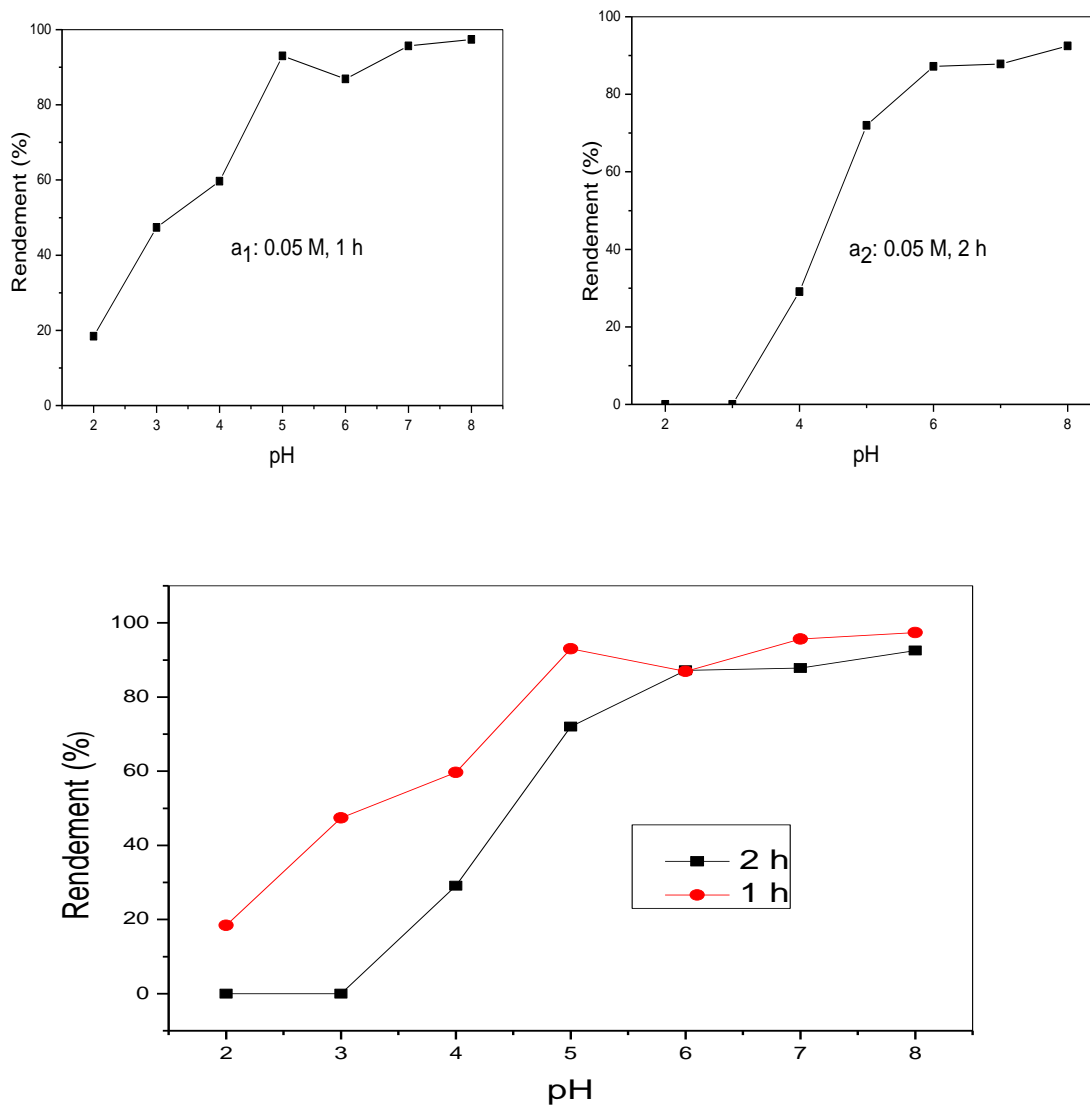
### V.3.4 Résultats et discussion

#### V.3.4.1- Paramètres influençant l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$

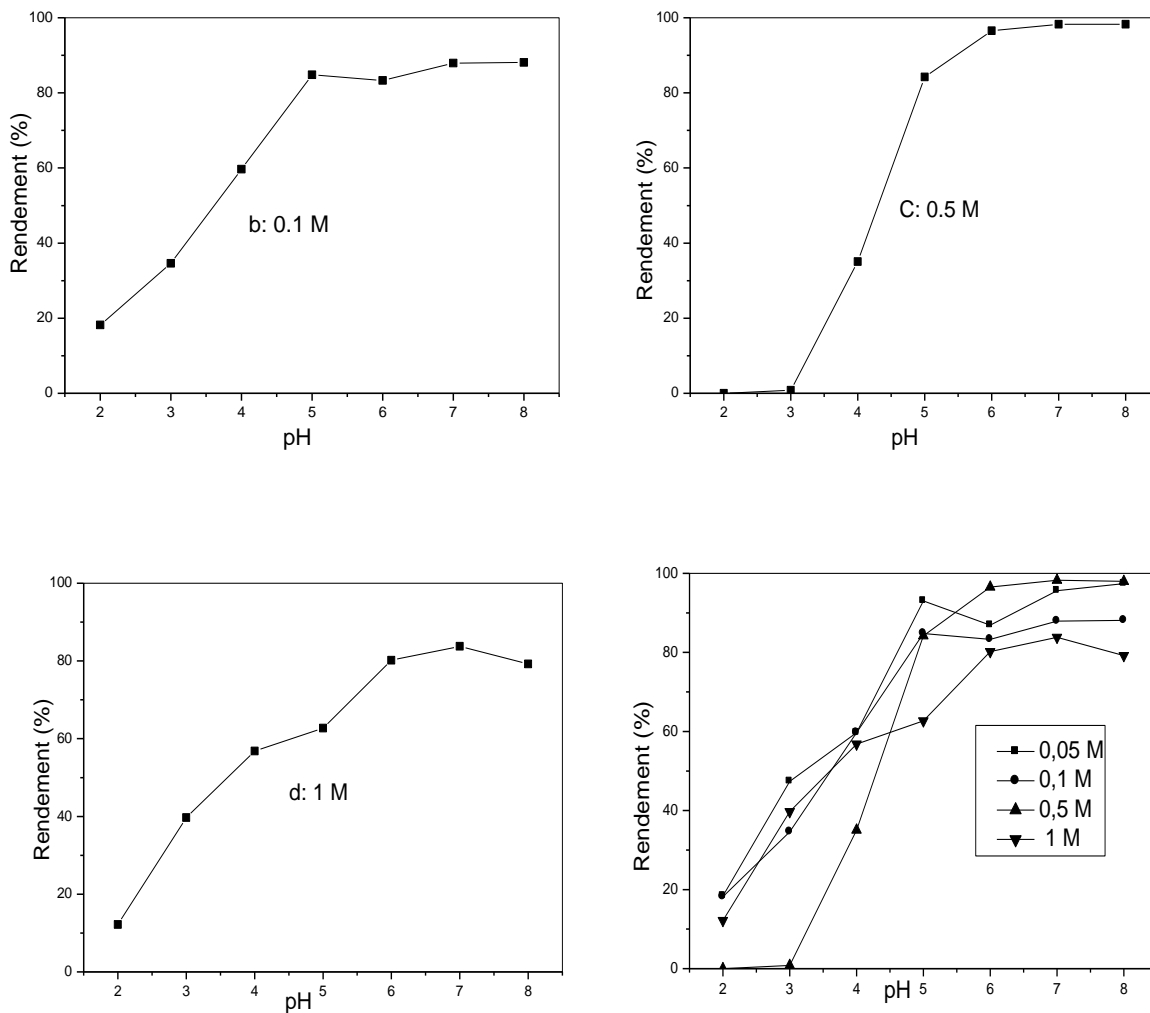
##### V.3.4.1.1- Influence du pH sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$

Le premier paramètre examiné était le pH pour un temps de contact préalablement fixé à 1 heure et 2 heures. Les Figures V.3.4.1 ( $a_1$  et  $a_2$ ) montrent que le pourcentage d'adsorption croît graduellement dans la gamme de pH : 2-5 pour atteindre 90 % à pH 5 pour un temps d'agitation de 1 heure. Pour le traitement 0.1M, 0.5 M et 1 M, les figures V.3.4.1 (b, c, d) respectivement, montrent que l'influence du pH sur l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  augmente pour atteindre un palier à  $pH \geq 5$ . En effet, pour les faibles valeurs de pH, la présence de charges positives (proton) sur la surface de l'argile entraîne la répulsion électrostatique entre l'ion métallique et cette surface chargée positivement. En milieu moins acide ( $pH > 5$ ), la surface de l'argile devient moins chargée et les répulsions électrostatiques diminuent. L'adsorption des ions métalliques augmente pour atteindre un palier pour un  $pH \geq 5$ . La valeur de pH : 6 a été choisie pour la suite de l'étude expérimentale.

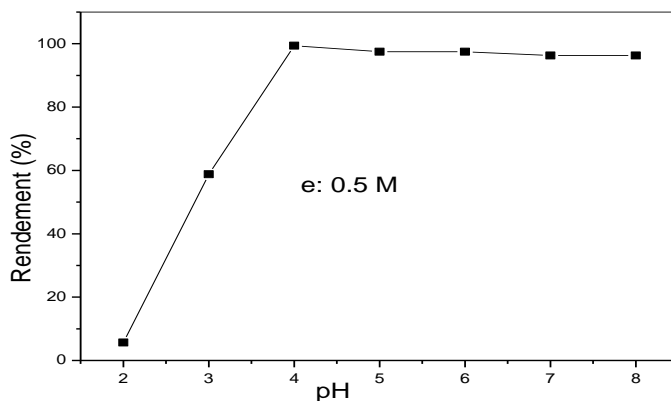
Le même phénomène est observé pour l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  et le palier est atteint pour un  $pH \geq 4$ , figure V.3.4.1(e). Cependant, la valeur du pH : 5 a été choisie pour le reste l'étude expérimentale.



**Figures V.3.4.1 (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>)-** Influence du pH sur l'adsorption des ions Zn<sup>2+</sup> par l'argile traitée 0.05 M (a<sub>1</sub> : temps 1h ; a<sub>2</sub>: temps 2h ; [Zn<sup>2+</sup>]<sub>i</sub>: 10 mg/L; masse d'argile: 1 g ; T: ambiante)



**Figures V.3.4.1(b, c, d) :** Influence du pH sur l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par l'argile traitée (b: 0.1M, c: 0.5M, d:1M;  $[Zn^{2+}]_i$ : 10 mg/L; masse d'argile: 1g ; temps d'agitation:1h ; T: ambiante)



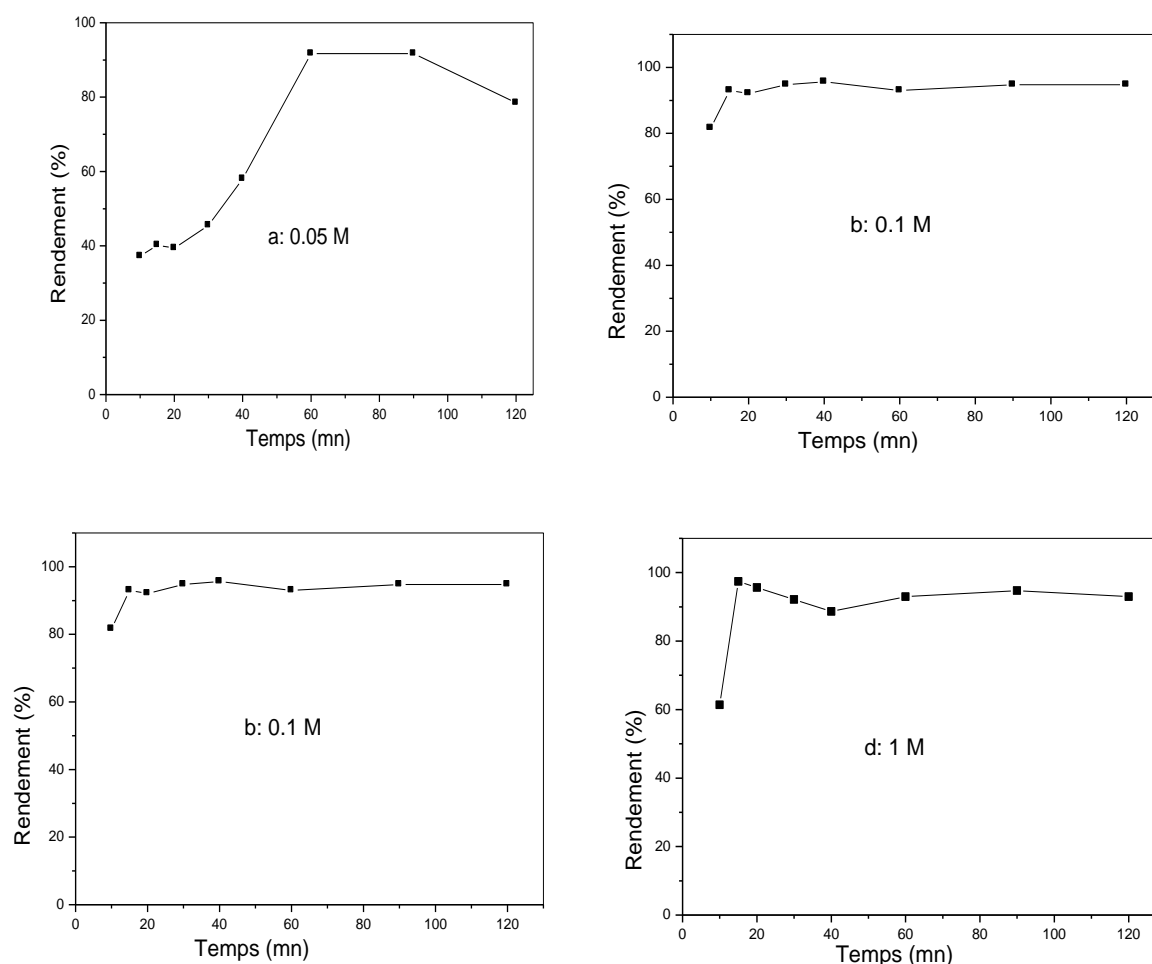
**Figure V.3.4.1(e):** Influence du pH sur l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  par l'argile traitée 0.5M ( $[Pb^{2+}]_i$  : 10 mg/L; masse d'argile: 1 g ; temps d'agitation: 1 h ; T: ambiante)

### V.3.4.1.2- L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$

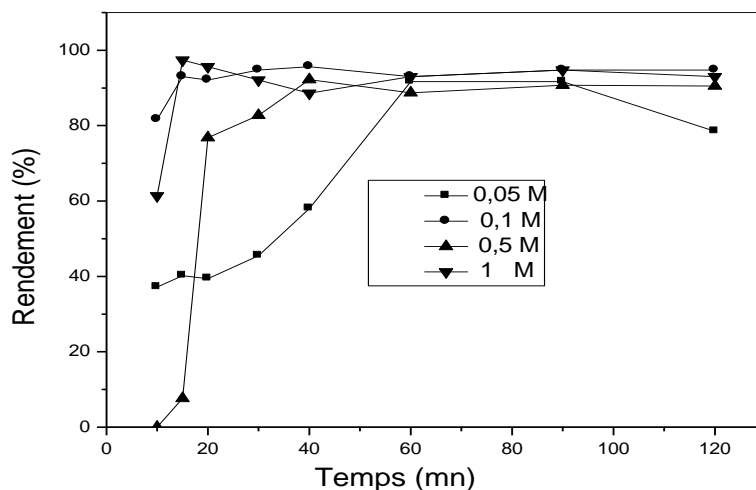
Les études antérieures, effectuées dans notre laboratoire ont montré qu'un temps de contact, situé dans l'intervalle 30 – 90 min, était largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption dans le cas des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . [79]

Les résultats de la cinétique d'adsorption pour les ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  par l'argile traitée avec HCl sont représentés, en pourcentage d'élimination en fonction du temps d'agitation, sur les figures V.3.4.1.2 (a, b, c, d). L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 60 min avec des taux d'adsorption de 90 %.

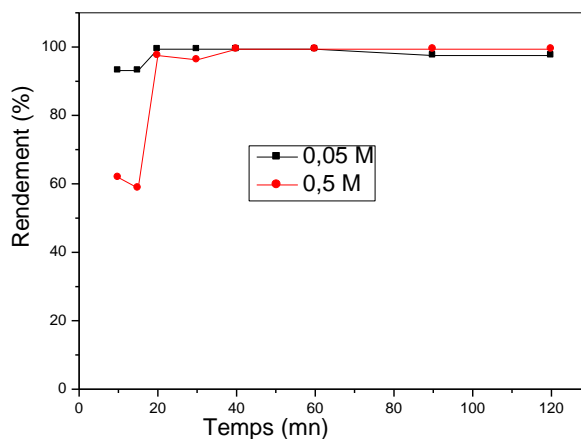
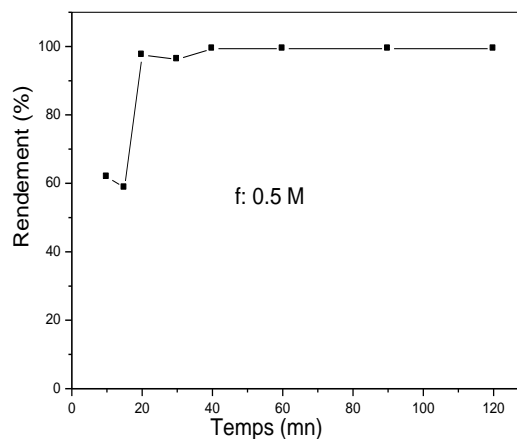
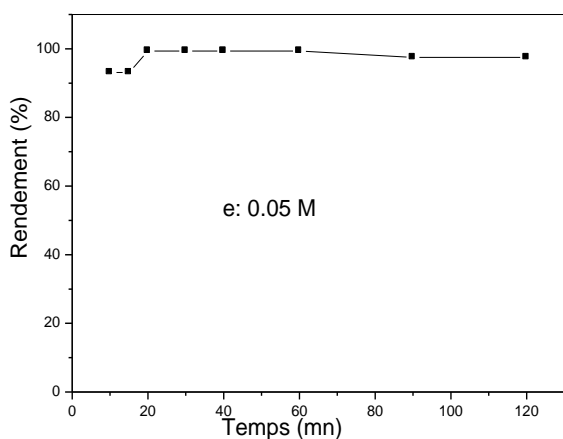
Cependant, dans le cas d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  l'équilibre est atteint au bout de 40 min avec un taux d'élimination de 99 %, figures V.3.4.1.2 (e, f).



**Figures V.3.4.1.2 (a, b, c, d):** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par l'argile traitée (a: 0.05M, b: 0.1M, c: 0.5M, d:1M;  $[Zn^{2+}]_i$ :10 mg/L; pH: 6 ; masse d'argile: 1g ; T: ambiante)



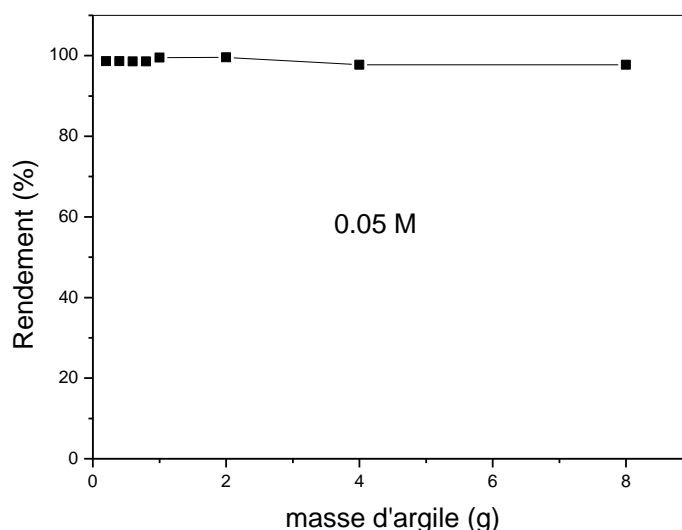
**Figures V.3.4.1.2:** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par l'argile traitée (a: 0.05M, b: 0.1M, c: 0.5M, d:1M;  $[Zn^{2+}]_i$ :10 mg/L; pH: 6 ; masse d'argile: 1g ; T: ambiante)



**Figures V.3.4.1.3 (e, f):** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur l'argile traitée (e: 0.05M, f: 0.5M;  $[Pb^{2+}]_i$ :10 mg/L; pH: 5 ; masse d'argile: 1g ; T: ambiante)

#### V.3.4.1.3- Influence de la masse d'argile sur l'adsorption: cas des ions $Zn^{2+}$

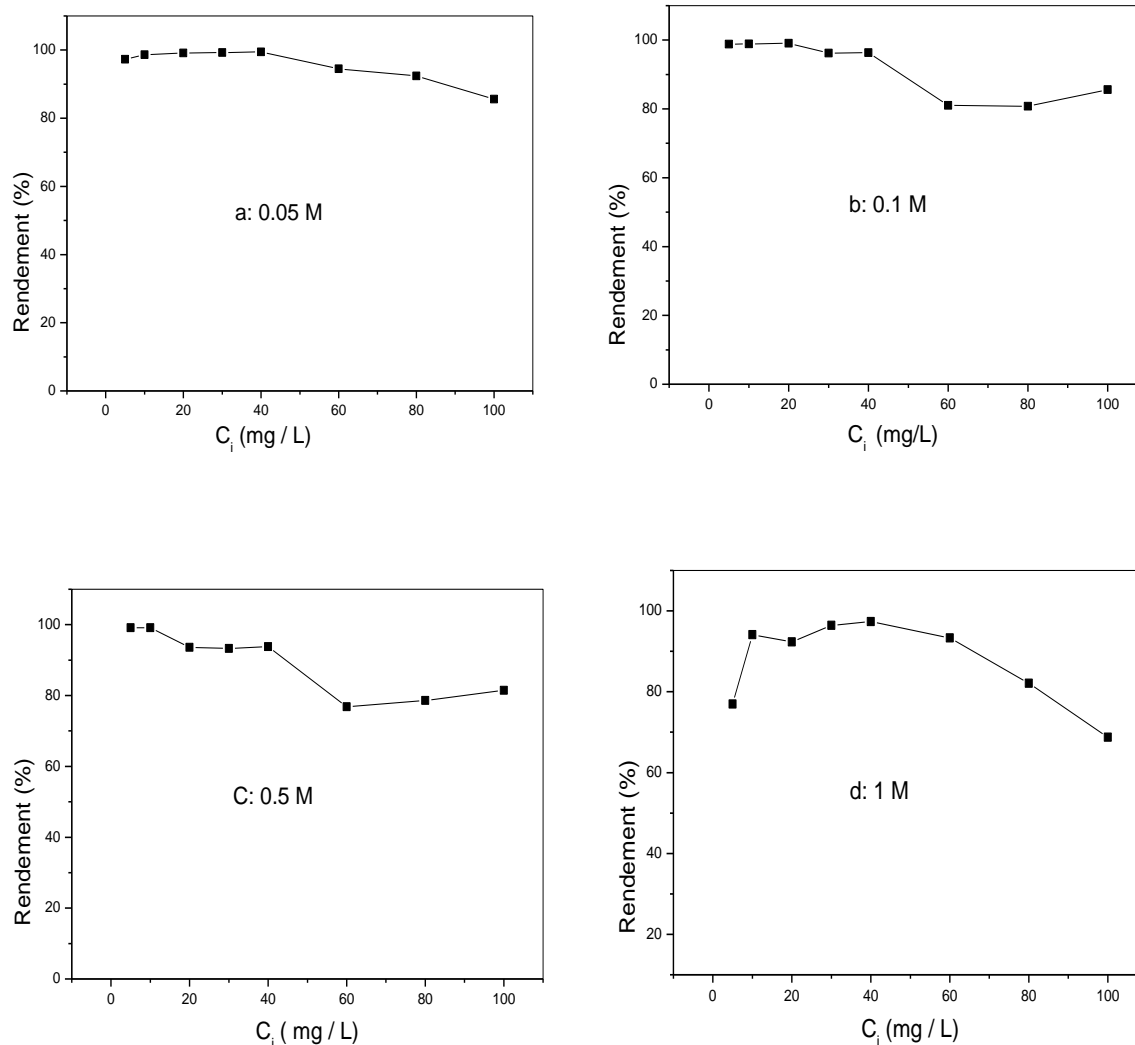
Les résultats de la variation de la masse, de 0.1 à 8 g, de l'argile traitée (0.05 M HCl) sur l'adsorption du zinc indiquent que le pourcentage de l'adsorption est d'environ 99 % même pour les faibles masses comme le montre la figure V.3.4.1.3.



**Figure V.3.4.1.3-** Influence de la masse de l'argile sur l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  ( $[Zn^{2+}]_i$ : 10 mg/L; pH des solutions: 6; temps d'agitation: 1h; T: ambiante)

#### V.3.4.1.4 - Influence de la concentration des ions $Zn^{2+}$ sur l'adsorption

L'étude de l'influence de la concentration initiale de  $Zn^{2+}$ , dans la gamme 5-100 mg/L, sur l'adsorption. Les figures V.3.4.1.4 (a, b, c, d) montrent que le pourcentage d'adsorption est maximale (90 – 99 %) pour des concentrations faibles en métal. Ce pourcentage d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale pour atteindre un palier à 60 mg/L dans le cas de l'argile traitée avec des solutions 0.1M et 0.5M HCl. Les courbes de ces figures permettent de constater le pourcentage d'élimination reste très élevé (supérieur à 60 %) pour l'ensemble des traitements étudiés.



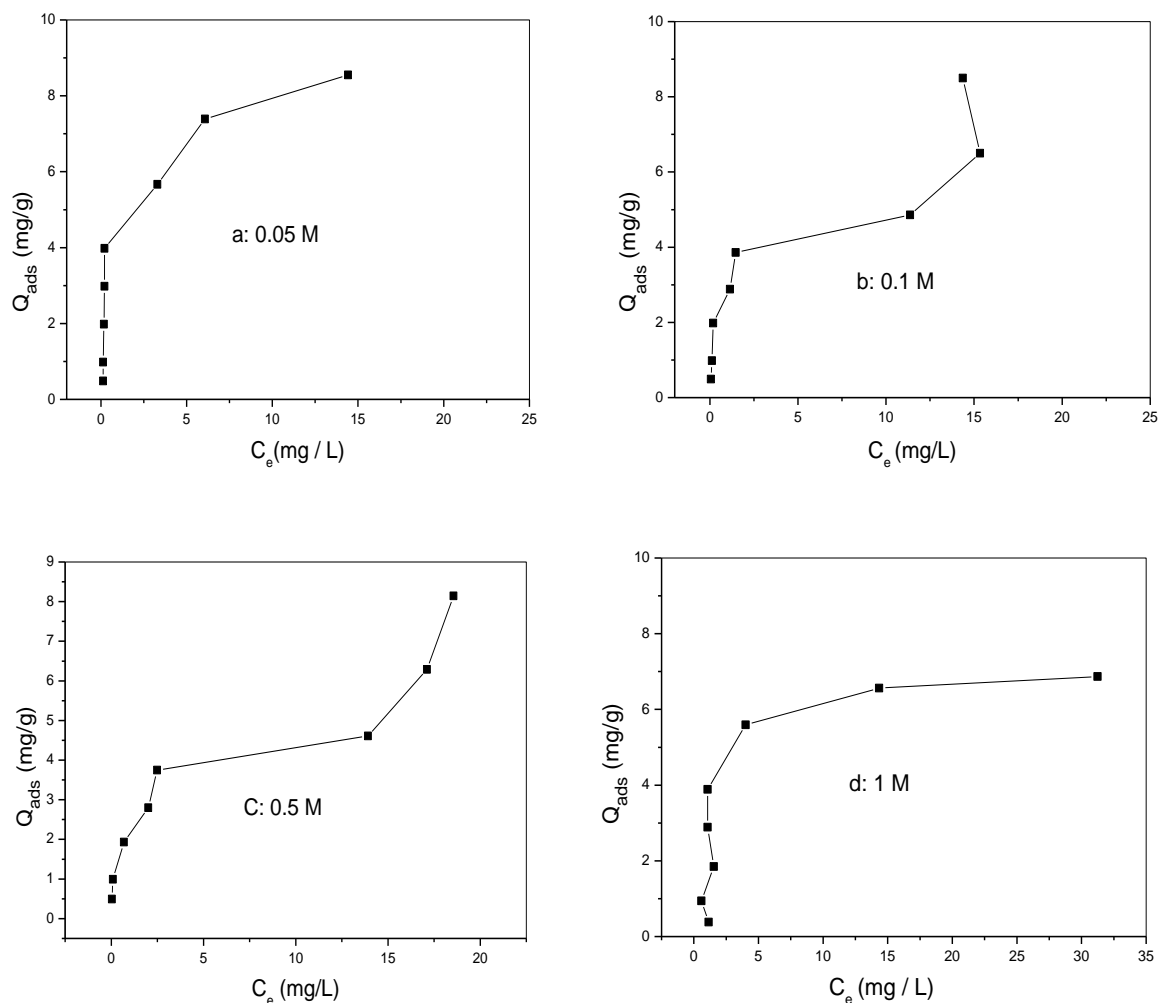
**Figures V.3.4.1.4 (a, b, c, d) :** Influence de la concentration initiale de  $Zn^{2+}$  sur l'adsorption par l'argile traitée (a: 0.05M ; b: 0.1M ; c: 0.5M; d : 1M ; pH: 6; masse d'argile:1g ; temps: 1h; T: ambiante)

### V.3.4. 2- Isothermes d'adsorption des ions $Zn^{2+}$

L'isotherme d'adsorption est d'une importance fondamentale. Elle décrit l'interaction de l'adsorbat avec la surface de l'adsorbant et renseigne sur le mécanisme qui a lieu lors de cette interaction.

Le tracé de  $Q_{ads}$  en fonction de  $C_e$  relatif aux isothermes d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l'argile traitée avec une solution 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M et 1MHCl, montre que l'allure des courbes, Figures V.3.4.2V ( b, c, et d), indique que les isothermes sont de type « L » selon la classification de Gilles [80]. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration et tend vers un pseudo-palier de saturation qui correspond à la formation de la

monocouche. Tandis que l'allure de la courbe, figure V.3.4.2 (a), montre que la variation d'adsorption augmente progressivement dans la gamme de concentration 5 – 100 mg/L.



**Figures V.3.4.2 (a, b, c, d):** Isothermes d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l'argile traitée (a: 0.05M ; b: 0.1M ; c: 0.5M; d : 1M ; pH: 6; masse d'argile:1g ; temps: 1h; T: ambiante)

### V.3. 5- Modélisation de l'adsorption

Afin de mieux décrire relation spécifique entre la concentration de l'adsorbant et de son degré de sorption sur la surface de l'adsorbant à une température constante, nous avons testé, parmi plusieurs modèles d'isothermes, deux celui de Langmuir et de Freundlich. En effet, ces deux modèles empiriques sont les plus appliqués et utilisés fréquemment dans le système solide-liquide pour décrire les isothermes d'adsorption.

Les isothermes de Langmuir et Freundlich sont tracées selon les équations suivantes :

- L'équation de Langmuir :

$$C_e/Q_{ads} = \left(\frac{1}{b} \cdot Q_{ads}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \quad \text{V.6}$$

- L'équation de Freundlich :

$$\log Q_{ads} = \frac{1}{n} \log C_e + \log F \quad \text{V.7}$$

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, calculées à partir des courbes des figures IV.3. 3. (a, b, c et d) et regroupées dans le tableau IV.3.3, permettent de conclure que le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif aux ions  $Zn^{2+}$ .

**Tableau V.6 :** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Argile traitée	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
0.05 M	8.866	1.19	0.987	4.66	4.75	0.93
0.1 M	5.0	1.90	0.99	2.45	2.48	0.84
0.5 M	3.09	3.88	0.988	2.28	2.33	0.966
1 M	7.14	0.83	0.99	4.46	3.48	0.84

L'isotherme de Langmuir est basée sur l'hypothèse selon laquelle les sites de sorption sont identiques, et énergiquement équivalents. Le paramètre de séparation  $R_L$  permet de mettre en évidence si la modélisation de l'adsorption par ce modèle est favorable ou non [81].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i} \quad \text{IV.5}$$

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/L) ;  $b$  : constante de Langmuir (L/mg)

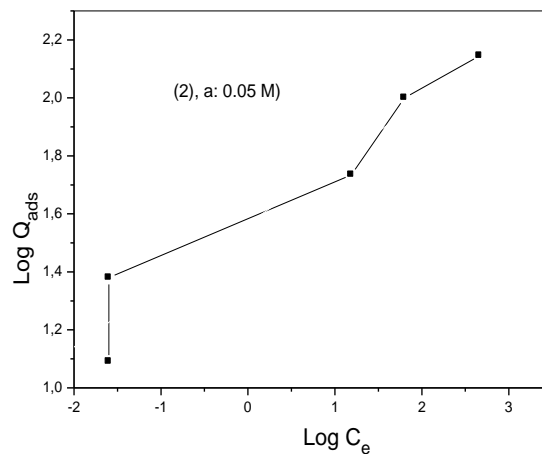
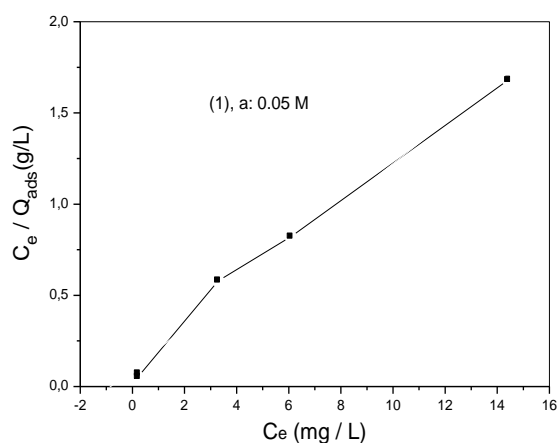
Les valeurs de  $R_L$  sont classées essentiellement en quatre groupes et indiquent la forme de l'isotherme comme suit :

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

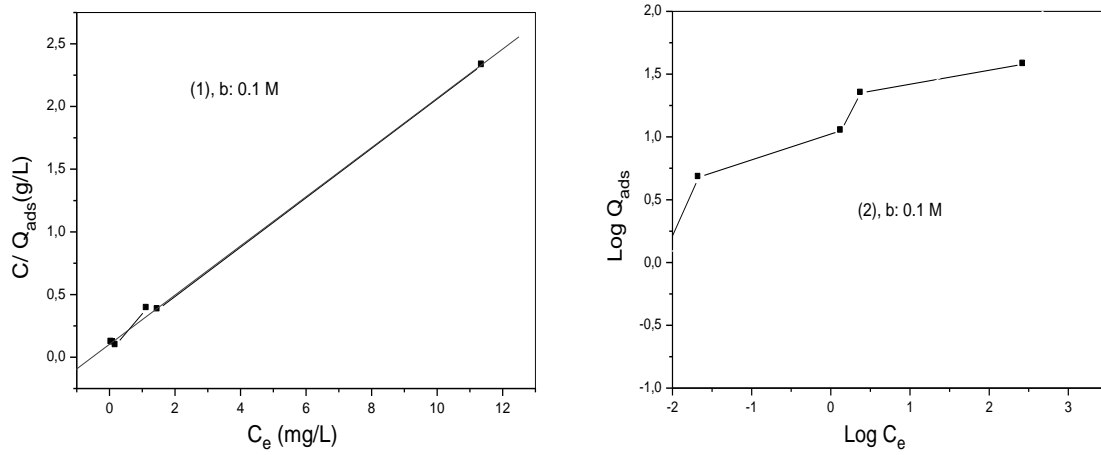
**Tableau V.7** : Valeurs de  $R_L$  en fonction de la concentration étudié

Concentration (mg/L)	0.05 M	0.1 M	0.5 M	1 M
5	0.14	0.09	0.049	0.19
10	0.077	0.05	0.025	0.10
20	0.040	0.025	0.012	0.05
30	0.027	0.017	0.0085	0.038
40	0.020	0.012	0.0064	0.029
60	0.014	0.0086	0.0042	0.019

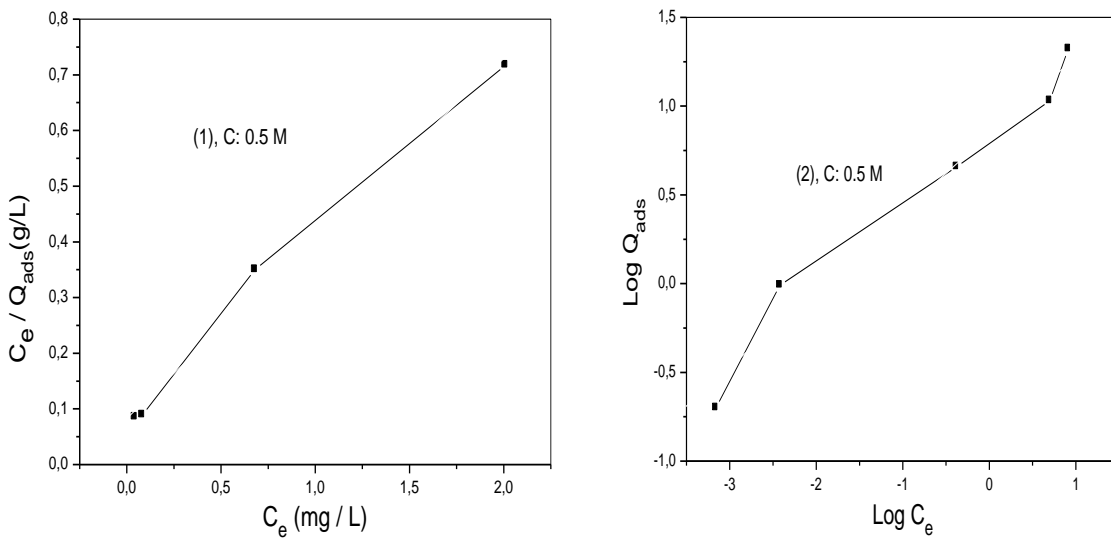
De ces deux tableaux, on peut conclure que la modélisation de l'adsorption par le modèle de Langmuir est favorable pour cette adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l'argile traitée (0.05M ; 0.1M ; 0.5M ; 1M).



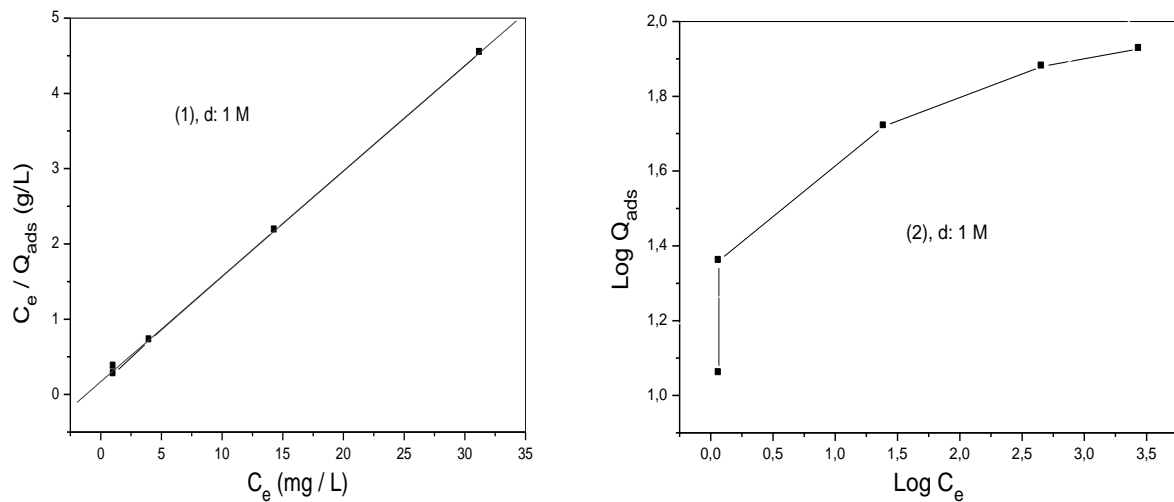
**Figures V.3.5.1** : Isothermes d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l'argile traitée (0.05M ; (1) : Langmuir, (2) : Freundlich (pH: 6; masse d'argile: 1g ; temps: 1h; T: ambiante)



**Figures V.3.5.2 :** Isothermes d’adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l’argile traitée (0.1M ; (1) : Langmuir, (2) : Freundlich (pH: 6; masse d’argile:1g ; temps: 1h; T: ambiante)



**Figures V.3.5.3 :** Isothermes d’adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur l’argile traitée (0.5M ; (1) : Langmuir, (2) : Freundlich (pH: 6; masse d’argile:1g ; temps: 1h; T: ambiante)



**Figures V.3.5.4 :** Isothermes d'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur l'argile traitée (1M ; (1) : Langmuir, (2) : Freundlich (pH: 6; masse d'argile: 1g ; temps: 1h; T: ambiante)

### V.3.6- Cinétique d'adsorption: modélisation

Dans cette partie de notre étude, seule l'équation du pseudo-second ordre de Lagergren a été utilisée pour expliquer la cinétique d'adsorption en raison de son aspect pratique pour la détermination des constantes, en particulier la quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ).

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

$K_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (g/mg/mn).

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$  : quantité adsorbée au temps t (mg/g) [82].

Les tableaux V.7 (a et b) regroupe les paramètres calculés à partir des courbes des figures V.3.6.1 (a, b, c, d) et V.3.6.1 (e, f).

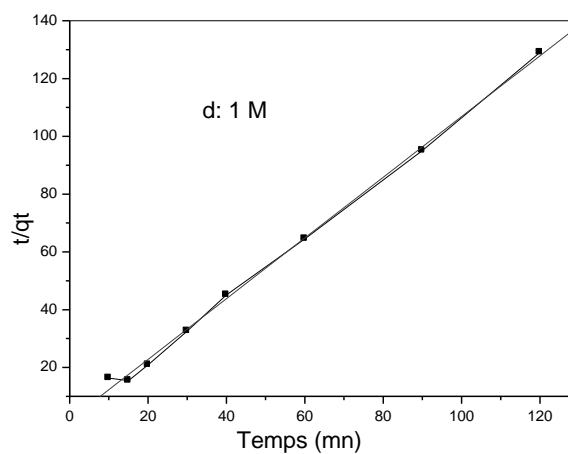
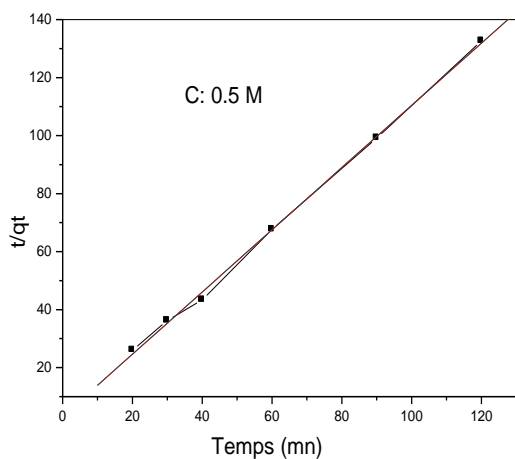
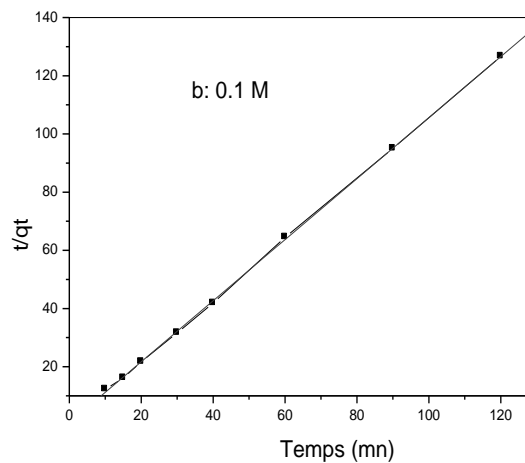
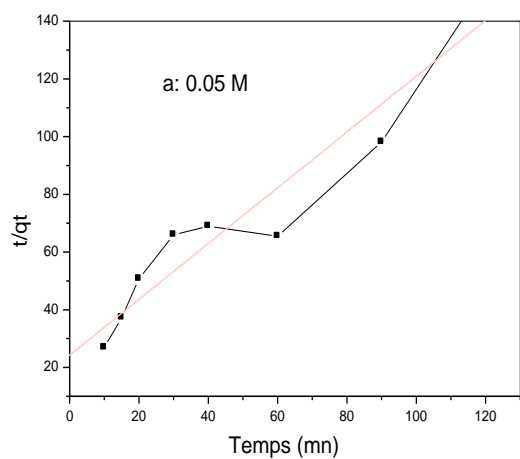
Les résultats expérimentaux montrent que le modèle de pseudo deuxième ordre décrit de manière très satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 > 0.99$ .

**Tableau V.8a** : Paramètres cinétiques d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$ 

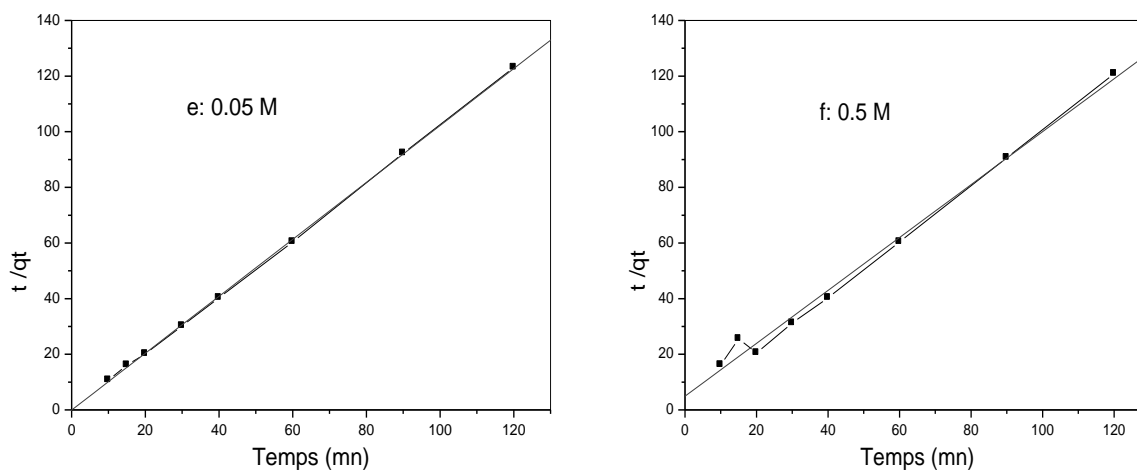
Argile traitée	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ ( $g\ mg^{-1}\ mn^{-1}$ )	$R^2$
0.05 M	1.035	0.038	0.92
0.1 M	0.95	1.45	0.999
0.5 M	0.93	0.362	0.998
1 M	0.95	0.614	0.997

**Tableau V.8b** : Paramètres cinétiques d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ 

Argile traitée	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ ( $g\ mg^{-1}\ mn^{-1}$ )	$R^2$
0.05 M	0.977	-15.62	0.999
0.5 M	1.051	0.183	0.993



**Figures V.3.6.1 (a, b, c, d):** Cinétique d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par l'argile traitée (a: 0.05M, b: 0.1M, c: 0.5M, d:1M;  $[Zn^{2+}]_i$ :10 mg/L; pH: 6 ; masse d'argile: 1g ; T: ambiante)



**Figures V.3.6.1 (e, f) :** Cinétique d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  par l'argile traitée (e: 0.05M, f: 0.5M;  $[Pb^{2+}]_{i:10}$  mg/L; pH: 5 ; masse d'argile: 1g ; T: ambiante)



### V.3.7- Modèle de transfert de matière interne et externe

La description du phénomène de diffusion reste toujours complexe, cependant et dans le but d'apporter une contribution du dit phénomène dans cette étude, nous avons utilisé deux relations :

1- la relation qui détermine la constante de vitesse de diffusion externe  $K_{ex}$  (transfert de la phase liquide vers la surface des grains) donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_t}{C_i} = K_{ex} \cdot t \quad V.9$$

$C_t$  : concentration du métal à l'instant t (mg/L).

$C_i$  : concentration initiale du métal (mg/L).

$K_{ex}$  : constante de diffusion externe ( $mn^{-1}$ ) [83].

En portant  $C / C_i$  en fonction du temps, nous déduisons les valeurs obtenues de vitesse de diffusion  $K_{ex}$ .

2- la relation pour déterminer la constante de diffusion interne  $K_i$  (migration à l'intérieur des pores), donnée par l'équation proposée par Weber et Morris [84].

$$Q_{ads} = K_i \times t^{0.5} \quad V.10$$

$K_i$  : constante de diffusion interne ( $\text{mg/g.mn}^{0.5}$ ).

$Q_{\text{ads}}$  : quantité adsorbée ( $\text{mg/g}$ ).

Les valeurs des constantes de diffusion externes et internes obtenues lors de l'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par l'argile traitée 0.05 et 0.5 M, figures V.3.7, sont résumées dans les tableaux V.8 (a, b).

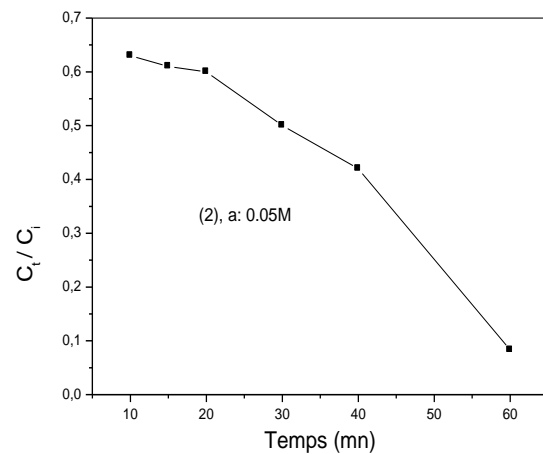
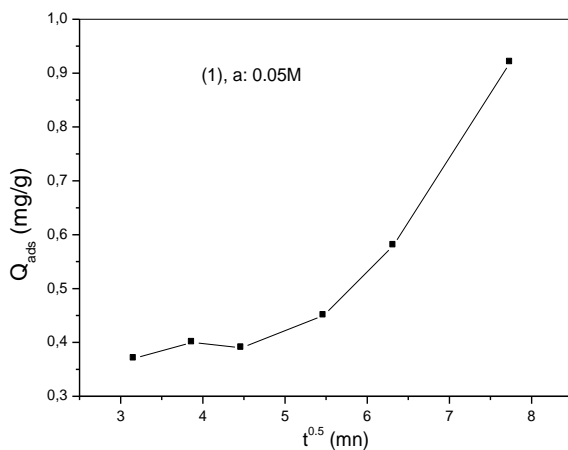
**Tableau V. 9a** : Constantes de vitesse de diffusion interne et externe : cas des ions  $\text{Zn}^{2+}$

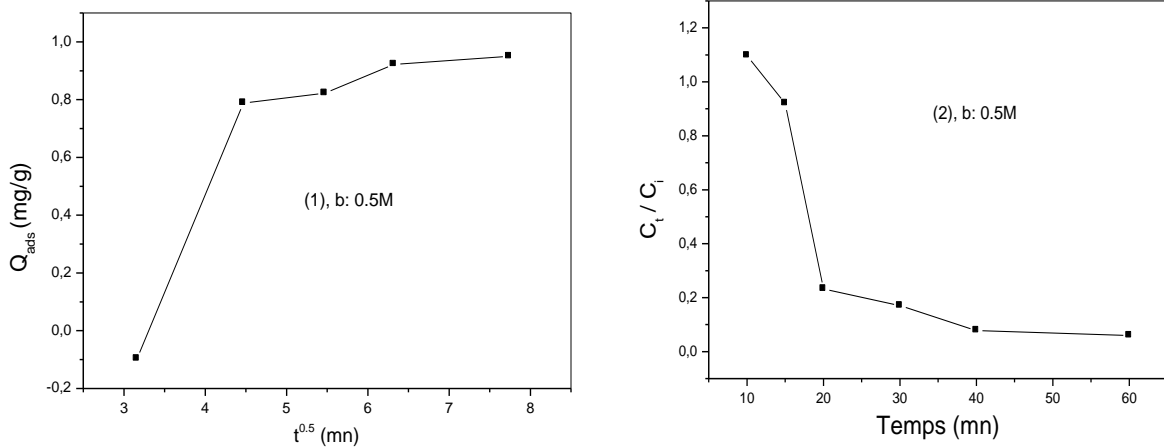
Argile traitée	$K_i$ ( $\text{mg/g.t}^{-0.5}$ )	$K_{\text{ext}}$ ( $\text{mn}^{-1}$ )
0.05 M	0.1141	-0.01086
0.5 M	0.2274	-0.0193

**Tableau V. 9b** : Constantes de vitesse de diffusion interne et externe : cas des ions  $\text{Pb}^{2+}$

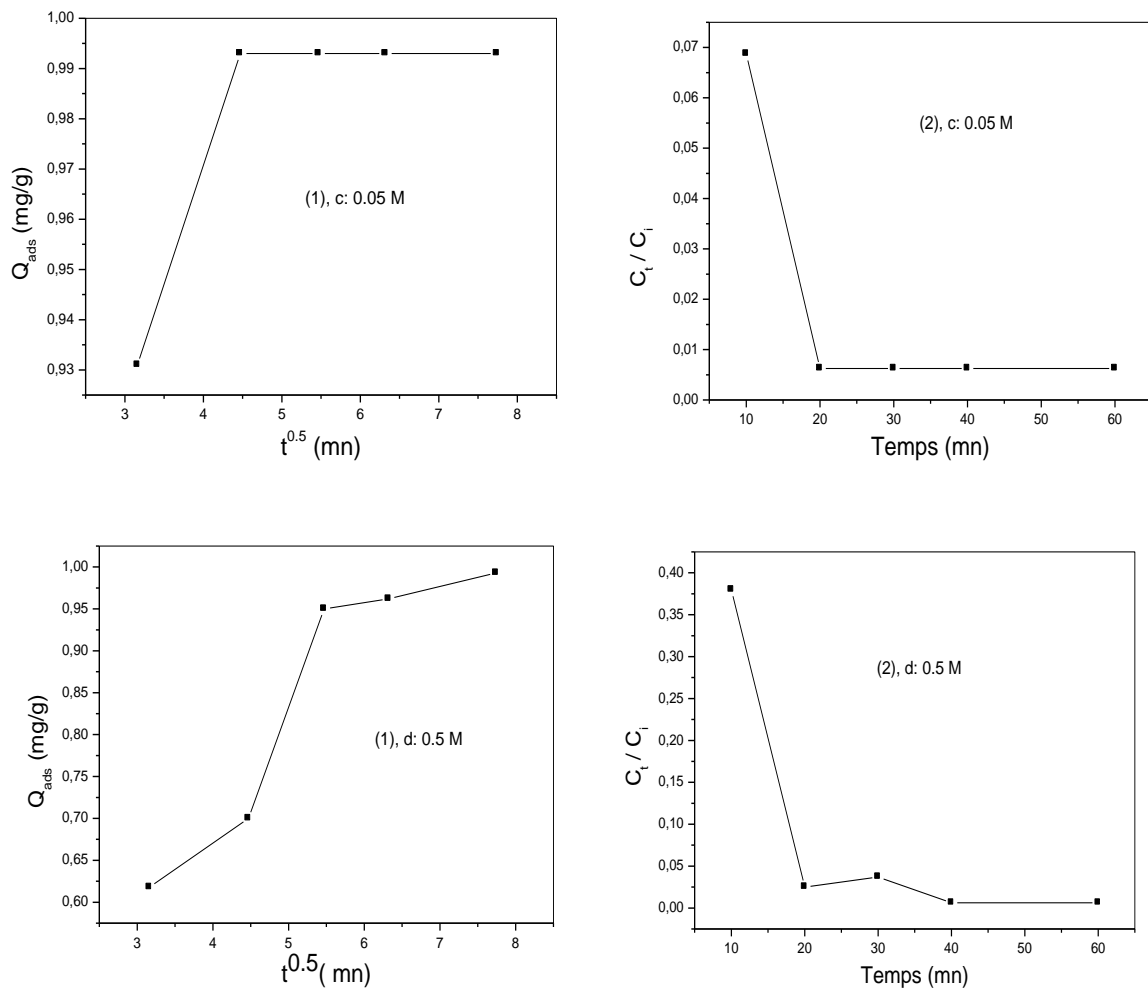
Argile traitée	$K_i$ ( $\text{mg/g.t}^{-0.5}$ )	$K_{\text{ext}}$ ( $\text{mn}^{-1}$ )
0.05 M	0.01154	-9.28311
0.5 M	0.09052	-0.0575

En comparant les valeurs des constantes de diffusion interne et externe, on constate que le transfert de matière interne est plus important. La cinétique d'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  est donc régie par le phénomène de diffusion intra particulaire.





**Figure V.3.7.1 (a, b):** Application du modèle de transfert de matière interne et externe, cas des ions Zn<sup>2+</sup> (argile traitée: 0.05 et 0.5 M ; (1) : transfert interne; (2) : transfert externe)



**Figure V.3.7.1 (c, d):** Application du modèle de transfert de matière interne et externe, cas des ions Pb<sup>2+</sup> (argile traitée: 0.05 et 0.5 M ; (1) : transfert interne; (2) : transfert externe)

#### V.4.1- Application à l'adsorption-désorption des ions $Zn^{2+}$ et $Pb^{2+}$ seuls et en compétition

Les résultats expérimentaux de l'adsorption- désorption des deux ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  seuls et en compétition sur une argile traitée avec des solutions 0.1M et 1M HCl, sont regroupés dans les tableaux V.9 (a, b) et tableaux V.10 (a, b), respectivement. Les pH des différentes solutions ont été fixés selon le but expérimental voulu.

Les résultats ci-dessus montrent que pour les deux types d'argile traitée (0.1 M et 1M), le pourcentage d'adsorption des deux ions métalliques est supérieur à 90 %. Pour la désorption des deux ions, elle reste liée au type d'ion et de traitement:

- cas des ions  $Zn^{2+}$ , la désorption est de plus de 70 % (argile traitée 0.1 M) et plus de 60 % pour l'argile traitée 1M.
- cas des ions  $Pb^{2+}$ , la désorption n'est que d'environ 10 % (argile traitée 0.1 M) et 4 % pour (l'argile traitée 1M).

##### V.4.1.1- Cas de l'argile traitée (0.1 M)

**Tableau V.10 a** : Adsorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  seuls et mélangés sur l'argile traitée 0.1 M

Eléments	$C_i$ (mg/L)	pH	$C_e$ (mg/L)	Adsorption (%)
$[Pb^{2+}]$	10	5	0.25	97.5
$[Zn^{2+}]$	10	6	0.0052	99.9
$[Pb^{2+}] + [Zn^{2+}]$	10 + 10	6	0.0052	99.9
$[Pb^{2+}] + [Zn^{2+}]$	10 + 10	5	0.25	97.5

**Tableau V.10 b** : Désorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  d'une argile traitée 0.1 M

$[Pb^{2+}]_i + [Zn^{2+}]_i$ : (mg/L)	pH	$[Zn^{2+}]_e$ (mg/L)	Désorption (%)	$[Pb^{2+}]_e$ (mg/L)	Désorption (%)
10 + 10	2	7.349	73.5	1	10.3

## V.4.1.2- Cas de l'argile traitée (1M)

Tableau V.11 a : Adsorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  seuls et mélangés sur l'argile traitée 1M

Eléments	$C_i$ (mg/L)	pH	$C_e$ (mg/L)	Adsorption (%)
$[Pb^{2+}]$	10	5	0.0625	99.4
$[Zn^{2+}]$	10	6	0.3483	96.5
$[Pb^{2+}] + [Zn^{2+}]$	10 + 10	6	0.2463	97.5
$[Pb^{2+}] + [Zn^{2+}]$	10 + 10	5	0.0625	99.4

Tableau V.11 b : Désorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  seuls et mélangés sur l'argile traitée 1M

Eléments	$C_i$ (mg/L)	pH	$C_e$ (mg/L)	Désorption (%)
$[Pb^{2+}]_i$ (mg/L)	10		0.375	4
$[Zn^{2+}]$ (mg/L)	10		6.0342	62.5
$[Pb^{2+}]_i + [Zn^{2+}]_i$ : (mg/L)	10 + 10		0.0625 : $[Pb^{2+}]_e$	0.62
$[Pb^{2+}]_i + [Zn^{2+}]_i$ : (mg/L)	10 + 10		3.3118 : $[Zn^{2+}]_e$	34

## Conclusion

Cette étude a permis d'examiner la grande affinité des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  vis-à-vis de cette argile traitée type (montmorillonite-fonderie). Les résultats d'adsorption aboutit à des rendements satisfaisantes, dans tous les cas (différents traitement), d'où il a dépassé les 90 % pour les deux ions individuellement et en compétition.

Ces résultats montrent aussi la grande affinité du plomb par rapport au zinc, d'où les essais de désorption été très satisfaisante pour le plomb où plus de 85 % reste piégé dans l'argile (0.1 M) elle est amélioré pour l'argile traitée (1M) plus de 95 %. Cependant pour le zinc moins de 50 % reste dans l'argile, d'où elle est améliorée d'un traitement à l'autre.

Cette étude a montré aussi que l'adsorption de ces ions dépend de leur concentration initiale, du pH, de la masse d'argile et du temps d'agitation qui est amélioré par l'influence du traitement.

## **V.5- Application à l'élimination des ions métalliques contenus dans les eaux usées : Rejet liquide du Laboratoire Régional Centre, LRC (Section inorganique) de l'ONEDD, à Ben Aknoun**

Pour une meilleure évaluation et fiabilité de nos conditions expérimentales, nous avons appliqué les paramètres optimums de notre étude aux solutions réelles.

Les résultats de cette dernière application aux rejets liquides du Laboratoire Régional Centre, LRC, de l'ONEDD situé à Ben Aknoun (Alger), sont très éloquents et très encourageants (élimination très importantes des ions  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  (environ 60%) et une élimination partielle des ions  $Co^{2+}$  (13-27%) et totale des ions  $Al^{3+}$  (100 %).

Il est à noter que d'autres éléments sont aussi éliminés totalement ou partiellement, mais que nous n'avons pas jugé utile de les présenter dans le cadre de cette étude. Ils feront l'objet d'un travail expérimental approfondi quant à leur réelle élimination ou spéciation.

Le tableau V.5.1 regroupe les résultats d'élimination par adsorption des ions métalliques d'un rejet liquide sur l'argile lavée  $H_2O_{dist.}$ , traitée avec HCl (0.05, 0.1, 0.5 et 1M) selon deux différents pH : 5 et 6.

### **Conclusion**

Les résultats de l'élimination des ions  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , et  $Co^{2+}$ , contenus dans un rejet liquide (effluent), ont confirmé la logique de cette étude. En effet, les rendements (%) confirment l'élimination par adsorption des ions  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  pour des paramètres ( $[Pb^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 10 \text{ mg/L}$  ; pH des solutions: 5 et/ou 6 ; masse d'argile: 1 g ; temps d'agitation: 1h; T: ambiante) fixés selon notre méthodologie expérimentale et qui donnent les pourcentages d'élimination les plus élevés.

Aussi, il est très de noter que, dans nos conditions expérimentales, 1 g d'argile permet une élimination quantitative de plusieurs polluants comme le montre le tableau V.5

**Tableau V.5** : Concentration de quelques éléments de rejet avant et après fixation sur l'argile

Eléments	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>i</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>i</sub>	[Co <sup>2+</sup> ] <sub>i</sub>	[Al <sup>2+</sup> ] <sub>i</sub>
C <sub>i</sub> (mg/L)	1.19	1.91	0.66	34.5
<p>C<sub>f</sub> (mg/L) est la concentration finale après fixation, selon la valeur du pH ;                      (1) : pH = 5 ; (2) : pH = 6 ; % (pourcentage d'élimination)</p>				
Eléments	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>f</sub> %	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>f</sub> %	[Co <sup>2+</sup> ] <sub>f</sub> %	[Al <sup>2+</sup> ] <sub>f</sub> %
Argile lavée(H <sub>2</sub> O)				
(1)	0.58 51.3	1.51 20.9	0.57 13.6	2.52 92.7
(2)	0.58 51.3	0.98 48.7	0.48 27	< 0.2 99
Argile traitée 0.05 M				
(1)	0.58 51.3	1.62 15.2	0.53 19.7	2.85 92.7
(2)	0.38 68	1.41 26.2	0.57 13.6	< 0.2 99
Argile traitée 0.1 M				
(1)	0.58 51.3	1.68 12	0.57 13.6	2.85 91.7
(2)	0.38 68	0.95 50.3	0.51 22.7	< 0.2 99
Argile traitée 0.5 M				
(1)	0.58 51.3	1.81 5.2	0.57 13.6	< 0.2 99
(2)	0.58 51.3	1.43 25	0.57 13.6	< 0.2 99
Argile traitée 1 M				
(1)	0.79 33.6	1.76 7.8	0.52 21.2	< 0.2 99
(2)	0.58 51.3	1.22 36	0.44 33.3	< 0.2 99

### CONCLUSION

L'argile est une substance naturelle disponible dans l'Ouest de l'Algérie. Afin d'améliorer ces performances et sa capacité de rétention des polluants, un traitement acide avec quatre solutions de différentes concentrations 0.05, 0.1, 0.5 et 1 M HCl, a été appliqué.

Les résultats expérimentaux d'analyse physico-chimiques par différentes techniques DRX, IR, la surface spécifique ainsi que la microscopie électronique à balayage avant et après traitement, révèlent :

- la disparition de la raie caractéristique de la calcite à  $2\theta = 24^\circ$ ,  $29.5^\circ$  et l'intensification de certaines raies caractérisant la montmorillonite. Ce dernier résultat est confirmé par le MEB ainsi que le rétrécissement des raies caractérisant le quartz.

- la morphologie de l'argile naturelle et traitée montre l'accumulation des petits flocons formés et l'espace entre eux se rétrécit pour laisser place à la formation des flocons de même taille avec une répartition uniforme des pores créés dans l'argile traitée (0.5 et 1M)

- la B.E.T confirme ces résultats et montre l'augmentation de la surface spécifique avec l'augmentation de la concentration du traitement.

- les essais d'élimination par adsorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  sur cette argile traitée ont révélé que les rendements d'élimination sont de l'ordre de 90 % pour un pH des solutions de 6 dans le cas des ions  $Zn^{2+}$  et de 5 dans le cas des ions  $Pb^{2+}$ .

L'étude de la fixation de ces deux ions est une réaction rapide, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. Cependant, il peut être estimé pour 40 minutes dans le cas des ions  $Zn^{2+}$  et de 20 minutes cas des ions  $Pb^{2+}$ . Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature relatifs aux différentes études sur la rétention des métaux (cuivre, zinc, mercure, nickel) par les argiles et leur cinétique [5, 85].

Les résultats expérimentaux ont montré que l'équilibre d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par ces argiles traitées convient plutôt au modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation supérieure à 0.98 et un paramètre de séparation  $0 < R_L < 1$ . Cependant, pour l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ , l'équilibre d'adsorption convient plutôt au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation supérieure à 0.98.

Dans cette étude expérimentale, nous constatons que l'équation du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ . Le processus expérimental est régi par un phénomène de diffusion intra particulaire. La valeur de la constante de diffusion interne est plus importante que celle de diffusion externe, pour l'argile traitée quelque soit la concentration de l'acide.

Les résultats obtenus au cours de cette étude expérimentale, nous ont amenés à appliquer les conditions jugées optimales dans :

1- des essais d'adsorption et de désorption des ions  $Zn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  en compétition. Les résultats expérimentaux ont montré que les ions  $Pb^{2+}$  sont préférentiellement retenus. Ceci peut être expliqué par la taille du plomb par rapport au zinc dont la mobilité est plus rapide.

2- une application aux solutions réelles de traitement d'un échantillon de rejet de Laboratoire Régional Centre de l'ONEDD située à Ben Aknoun, Alger. Les résultats de cette dernière application sont très éloquents et très encourageants (élimination très importante des ions  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  (environ 60 %) et une élimination totale de  $Al^{3+}$  (100 %).

## Références bibliographiques

---

- [1] : J. Scheirs, I. Vandevyvere, K. Wllaert, R. Blust, et L. De Bruyn, *Environmental Pollution* 143 (2006) 138-145.
- [2] : M.Robert, *Le sol – Interface dans l’environnement. Ressource pour le développement*, Ed. Masson, (1996) Paris.
- [3] - E.S. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka and Adrian, D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33(11), (1999) 2469-2479.
- [4] - G. Bereket, A.Z. Aroguz and M.Z. Ozel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 187, (1997) 338-343.
- [5] : S. Dib, A. Khouider and M. Boufatit, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by Algerian clay materials, *Proceedings of the Global Conference on Global Warming-2008 (GCGW-08)*, 6-10 July 2008, Istanbul, Turkey.
- [6] : - S. S. Gupta and K.G. Bhattacharyya, Interaction of metal ions with clays: I, A case study with Pb(II), *Appl. Clay Sci.* 30, (2005)199-208.
- [7]: A. Sari, M. Tuzen, D. Citak and M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials* 149, (2007) 283–291
- [8]: M. Boufatit and H. Ait-Amar, Removal of N, N-dimethylaniline from dilute aqueous solution by Na<sup>+</sup>/ K<sup>+</sup> saturated montmorillonite. *Desalination*, 206, (2007) 300-310
- [9]: S. Dib and M. Boufatit, Equilibrium study of adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*, 5(2009) 106-110
- [10] : L. Yun, S. Xing Xian Qiming, C. Haidong, Z. Huixian et G. Shixiang, *Journal of Hazardous Materials B* 137, (2006) 1149-1155

## Références bibliographiques

---

- [11]: J. Madejova, J. Bujdak, et P. Komadel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy* 55 (1999) 2467-247
- [12] H. Chamayou and J-P. Legros. *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*. Paris : Presses universitaires de France. Agence de coopération culturelle et technique, 593p, (1989)
- [13]: Sposito G. *The chemistry of soil*, New York: Oxford university Press Inc p, (1989).
- [14]: Velde, Chapman and Hall *Introduction to clay minerals*. (1992)
- [15]: Weaver, *Clay, muds, and shale*. *Developments in sedimentology* 44, Elsevier. (1989).
- [16]: J. Thorez, *Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay mineralogy*. Lelotte ed., Dison, Belgique. (1976.)
- [17]: Nadeau, P.H. *Fundamental particles: An informal history*. *Clay Minerals*, 34, (1999) 185-191.
- [18]: Caillière, Hénin et Rautureau, *Minéralogie des argiles. Classification et nomenclature*. Masson. (1982).
- [19]: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. *Handbook of clay science*. Elsevier 1224 p. ((2006).
- [20]: Stumm, W. *Solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water Interface in natural systems*. John Willey, 427p. (1992)
- [21]: Decarreau, A. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*. Edition GFA. 586p. (1990)
- [22]: Güven, N. *Smectites*. In: "Hydrous Phyllosilicates". S.W. Bailey (Editor). *Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy*, 19. (1988) 497-559.
- [23]: Joubert, J.M., Quenardel, J.M., Lerouge, G. et Freytet, P. *Notice de la carte*

## Références bibliographiques

---

géologique au 1/50 000ème de Montmorillon. BRGM éditions. (1992)

[24]: Jean-Pierre Guénot, Les Argiles.

[25]: Manning, Introduction to industrial minerals. Chapman and Hall, Cambridge University Press. (1995)

[26]: Velde, Springer. Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. (1995).

[27]: Chamley, Clay sedimentology. Springer-Verlag. (1989.)

[28]: Thorez, Argillogenesis and the hydrolysis index. Miner. Petrogr. Acta 29, (1985). 313-338.

[29]: American Mineralogist, Catena, Contributions to Mineralogy and Petrography, Geoderma, Journal of Sedimentary Petrology, Marine Geology, Soil Sciences. Association.

[30]: Ricardo Melamed, Adao Benvindo da Luz, Science of the total environment 368 (2006) 403-406

[31]: INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a

[32]: Séminaire conjoint Algérie Japon sur la protection de l'environnement hydrique (2010).

[33]: Association International du Zinc; Zinc - Essential for Human Health.

[34]: Van Assche et al. Galvazinc association; le zinc dans l'environnement (1996)

[35]: Association International du Zinc, Zinc and human health.

[36] : Association International du Zinc, Zinc Emissions.

[37]: Association International du Zinc ; Le recyclage du zinc, Consulté le 2008-11-28.

## Références bibliographiques

---

[38]: Classification périodique des éléments, LENNTECH.

[39]: David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., Relié, (2804)

[40]: R. Lauwerys In: (4<sup>e</sup>éd. ed.), *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, Masson, (1999). Paris

[41]: INERIS Brignon et al. (2005)

[42] : M. Bisson C. Hulot-Lacroix-J.P. Lefèvre- H. Magaud-D. Oberson-Geneste-A. Morin-G. Pépin; Plomb et ses derives; institute national de l'environnement industriel et des risqué, 3 février 2003.

[43]: Garnier R. Plomb, in Bismuth C, Bud F, Conso F, Dally S, Fréjaville JP, Jaeger A. *Toxicologie Clinique*. 5<sup>e</sup>me edition, Flammarion, (2000), Paris.

[44]: Jack s. Watson et Watson Watson, "Separation Methods for Waste and Environmental Applications", Ed. Marcel Dekker, (1999)

[45]: John J Mcketta, "Encyclopedia of Chemical Processing and Dessign, Waste Water Treatment with Ozone to Water and Wastewater Treatment", Ed. Marcel DeKKer, (1999)

[46] : Marcos Laurent ; thèse de doctorat, école doctorale, mécanique, thermique et génie civil de N antes (2001)

[47]: Paul I Liu, "Energy, Technology, and the Environment", Ed. ASME Press, (2004)

[48]: C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, *Journal of Chemical Society* (1960) 3973-3.

[49]: John J Mcketta et McKetta J McKetta, "Encyclopedia of Chemical Processing and Design Volume 6, Calcinations Equipment to Catalysis", Ed. Marcel DeKKer, (1978).

## Références bibliographiques

---

- [50]: Belmouden. M, Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir, (2000)
- [51] : C-E CHITOUR. Physico-chimie des surfaces Tome 2. L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Ed. OPU, 2004, Alger
- [52]: K.D. Trimukhe, A.J. Varma. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 66–73.
- [53]: The solid gas interface volume 1 Edward Arnold, (1967) London S. Brunauer L. E Copeland D. L.
- [54]: I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *JACS*, 40 (1918) 1361–1403.
- [55]: Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & McKay, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface*, 255, (2002)64–74.
- [56]: James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair Stanley M. Walas, “Chemical Process Equipment (Second Edition)”, Ed. Gulf professional publishing, (2005)
- [57]: E. Remon tolerance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution (2006)
- [58]: S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4) (1898) 1–39
- [59]: Y.S.Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70(1998) 115-124.
- [60]: W. J. Weber, J. C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div., ASCE*, 89 (SA2), (1963) 31-36.

## Références bibliographiques

---

- [61]: Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications, Academic Press, (1998) London, 1st edition
- [62]: J. Estienne, C. Kodjo, J. Tenon, O. Cerclier, An X- ray study of N-(2.3-Dihydroxybenzylidene) 3.4.5-Trimethoxyaniline and its hydrochloride derivative, Materials Science Forum, 228, No Pt 1 &2, (1996) 873-878.
- [63]: M. Avram and G.D. Mateescu, Spectroscopie Infrarouge: Application en chimie organique, Ed, Dunod,(1970). Paris
- [64] : S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Absorption of gasses in molecular layers, J. A. Chem, SOC, p, 309, 1938
- [65]: N. Iddir, M. Boufatit, A. Khouider, 2ème Symposium Maghrébin sur les argiles S.M.A II, Maroc, 22-23 Avril (2006)
- [66]: le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF)
- [67]: Moore and Reynolds, X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals (1989). Oxford University Press.
- [68]: Chenevoy, M. et Piboule, M. (2007). Hydrothermalisme. Spéciation métallique hydrique etsystèmes hydrothermaux. EDP Science, p.
- [69]: Toker, Techniques in sedimentology. Blackwell. (1991).
- [70]: Ostroumov, M.N., Lasnier, B.; Fritsch, E.; et Lefrant, S. (à paraître), Catalogue des spectres infrarouges de réflexion des minéraux et des matériaux gemmes: Brüker
- [71]: Guerraoui, F.1, Zamama, M.2, Ibnoussina, M. Caractérisaton mineralogique et geotechnique des argiles utilisees dans la ceramique de safi (maroc)
- [72]: B. N. Campbell Jr. et M. McCarthy Alli, dans "Organic Chemistry Experiments", Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, 1994, pp. 192 et 196.
- [73] : H. H. Willard, L. L. Merritt Jr., J. A. Dean et F. A. Settle Jr., dans "Instrumental Methods of Analysis", Wadworth Publishing Co., New York, 1981, pp 198 et 200.

## Références bibliographiques

---

- [74]: Caillière, Hénin et Rautureau, 1982. Minéralogie des argiles. 1. Structures et propriétés physicochimiques. Masson.
- [75]: S.-H. Lin et R.-S. Juang, *Journal of Hazardous Materials B* 92 (2002) 315-326.
- [76]: K.D. Trimukhe, A.J. Varma. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 66–73.
- [77]: Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1408.
- [78]: H. M. F. Freundlich, on adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.* 57 (1906) 385-471.
- [79]: S.Dib, F. Mohammed-Azizi, A.Khouider, M. Boufatit, Treatment Characterization and  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ , Adsorption behavior of chemically treated bentonite clay: A comparative study.
- [80]: C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, *Journal of Chemical Society* (1960) 3973-3
- [81]: M. Dogan and M. Alkan, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (1) (2003) 32–41.
- [82]: Y.S.Ho, G. Mekay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J* 70(1998) 115-124.
- [83]: Iddir, thèse magister.
- [84]: W. J. Weber, J. C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div., ASCE*, 89 (SA2), (1963) 31-36.
- W O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazetl ; Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau*, 8(1995) 183-20
- [85] : Abdelouhab C. Ait Ammar H. Obretenov T.Z., Gaid A. Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles- Ces du Cd et du Zn , *Rev.Int. Sci. Eau*, 3, 2, (1987) 33-40