



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène  
U.S.T.H.B.

**Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés**

## **THESE DE DOCTORAT**

En : Génie Mécanique

Spécialité: Génie des Surfaces

Par : **BARKAT Mahfoud**

Chargé de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Draria

### **THEME**

**Etude et caractérisation de matériaux poreux.  
Valorisation par adsorption de l'uranium, du chrome, du  
strontium et du cadmium.**

Soutenu publiquement le **11 Février 2010**, devant le jury composé de :

<b>Mr S. LEBAILI</b>	<b>Professeur (USTHB)</b>	<b>Président</b>
<b>Mr D. NIBOU</b>	<b>Professeur (USTHB)</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr M. BEZZINA</b>	<b>Professeur (Univ. BLIDA)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr A. MELLAH</b>	<b>Directeur de Recherche (CRNA)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr S. CHEGROUCHE</b>	<b>Directeur de Recherche (CRND)</b>	<b>Examineur</b>

*À la mémoire de mes chers parents,  
À mes frères et sœurs,  
À mon fils Sofiane,  
À mes neveux et nièces,  
À tous ceux qui me sont chers*

*Ce travail leur est dédié*

# REMERCIEMENTS

La présente thèse de Doctorat a été réalisée simultanément au Centre de Recherche Nucléaire de Draria, au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger et à la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés de l'USTHB.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Dr. NIBOU Djamel Professeur au Laboratoire de Génie des Surfaces de la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés de l'USTHB de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie pour son soutien, ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées tout au long du déroulement de ma thèse

Je tiens à remercier vivement le Dr. LEBAILI Soltane, Professeur à la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés de l'USTHB d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier le Dr. BEZZINA Mohamed, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail avec grand intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Que le Dr. MELLAH Abdelhamid, Directeur de Recherche au CRNA, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants. Il m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa rigueur pour le travail bien fait.

Je suis reconnaissant au Dr. CHEGROUCHE Salah, Directeur de Recherche au CRND, qui a accepté de participer au jury de cette thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à écouter ses nombreux conseils.

Je tiens à remercier, particulièrement, le Dr. BENCHEIKH Lahcene Professeur à l'Université Ferhat Abbès de Sétif, mathématicien de talent, pour sa disponibilité et qui n'a pas ménagé aucun effort pour me clarifier certains aspects mathématiques de manière rigoureuse et appliquée.

Mes remerciements vont également au Dr. BENACHOUR Djafer, Professeur à l'Université Ferhat Abbès de Sétif qui m'a soutenu et encouragé au cours de mes recherches.

Enfin, j'adresse un très grand merci à mes collègues de la Division de Génie des Procédés des Matériaux du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour leur soutien au cours de toutes ces années passées ensemble.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>I.1. Matériaux poreux</b> .....	4
I.1.1. Charbons actifs .....	4
I.1.2. les argiles.....	5
I.1.3. les zéolites.....	9
<i>I.1.3.1 Classification des matériaux microporeux (zéolites)</i> .....	9
<i>I.1.3.2 Composition et géométrie des zéolites</i> .....	11
<i>I.1.3.3 Echange d'ions</i> .....	15
<i>I.1.3.4 Principales applications des zéolites</i> .....	17
<b>I.2. Caractéristiques des ions métalliques utilisés dans ce travail</b> .....	19
I.2.1. Généralités sur l'uranium.....	19
<i>I.2.1.1 Les isotopes de l'uranium naturel</i> .....	19
<i>I.2.1.2 Propriétés chimiques</i> .....	20
<i>I.2.1.3 Toxicité chimique</i> .....	20
<i>I.2.1.4 Toxicité radiologique</i> .....	21
<i>I.2.1.5 Normes</i> .....	21
<i>I.2.1.6 Cycle du combustible et provenance des déchets nucléaires</i> .....	22
I.2.2. Généralités sur le chrome.....	26
I.2.3. Généralités sur le strontium.....	27
I.2.4. Généralités sur le cadmium.....	29
<b>I.3. Description de l'adsorption</b> .....	30
I.3.1. Adsorption physique.....	30
I.3.2. Adsorption chimique .....	32
I.3.3. Isothermes d'adsorption.....	32
I.3.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	34
<i>I.3.4.1. Modèle de Langmuir</i> .....	34
<i>I.3.4.2. Modèle de Freundlich</i> .....	36
<i>I.3.4.3. Modèle de Dubinin-Raduchkevich (D-R)</i> .....	37

<b>I.4. Modèles cinétiques d'adsorption</b> .....	38
I.4.1. Le modèle du pseudo premier ordre.....	38
I.4.2. Le modèle du pseudo deuxième ordre.....	38
I.4.3. Le modèle de diffusion intra particule.....	39
I.4.4. Le Modèle d'Elovich.....	40
<b>I.5. Diffusion et transfert de matière</b> .....	40
I.5.1. Etude du transfert de masse.....	40
I.5.2. Détermination des coefficients effectifs de diffusion intra granulaire.....	41
I.5.3. Energie et entropie d'activation de la diffusion.....	45
<b>I.6. Paramètres thermodynamiques</b> .....	45
<b>I.7. Conclusion</b> .....	46
<b>I.8. Références bibliographiques</b> .....	47

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

<b>II.1. Techniques de caractérisation structurale et microstructurale</b> .....	54
II.1.1. Diffraction des rayons X.....	54
II.1.2. Microscopie électronique à balayage.....	54
II.1.3. Analyse thermogravimétrique (TG) et différentielle (TD).....	54
II.1.4. Spectroscopie Infra rouge .....	54
II.1.5. Analyse par absorption d'azote .....	55
II.1.6. Analyse chimique.....	55
<b>II.2. Application des matériaux dans l'étude de l'adsorption des ions métalliques</b> .....	55
II.2.1. Cas de l'adsorption de l'ion uranyle sur charbon actif.....	55
<i>II.2.1.1. Expériences d'adsorption en batch</i> .....	56
II.2.2. Cas de l'adsorption de l'ion uranyle sur bentonite algérienne.....	57
<i>II.2.2.1. Expériences d'adsorption en batch</i> .....	57
II.2.3. Cas de l'adsorption du chrome sur charbon actif.....	58
<i>II.2.3.1 Expériences d'adsorption en batch</i> .....	58
II.2.4. Cas de l'adsorption du strontium sur charbon actif.....	59
<i>II.2.4.1. Expériences d'adsorption en batch</i> .....	59

II.2.5. Cas de l'adsorption du cadmium sur zéolite NaP1.....	60
<i>II.2.5.1. Expériences d'adsorption en batch.....</i>	60
<b>II.3. Caractéristiques du charbon actif utilisé.....</b>	60
<b>II.4. Caractéristiques de la bentonite algérienne.....</b>	61
II.4.1. Caractérisation de la bentonite naturelle.....	62
<b>II.5. Caractéristiques de la zéolite NaP1.....</b>	65
<b>II.6. Références bibliographiques .....</b>	72

## CHAPITRE III : PARTIE RESULTATS ET INTERPRETATIONS

<b>III .1. Adsorption de l'uranium (VI).....</b>	74
III.1.1. Adsorption de l'uranium (VI sur charbon actif .....	74
III.1.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif .....	74
<i>III.1.1.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....</i>	74
<i>III.1.1.1.2. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....</i>	75
<i>III.1.1.1.3. Effet de la concentration initiale de l'Uranium.....</i>	76
<i>III.1.1.1.4. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....</i>	78
III.1.1.2. Isothermes d'adsorption de l'uranium sur charbon actif.....	79
<i>III.1.1.2.1. Isotherme de Freundlich.....</i>	79
<i>III.1.1.2.2. Isotherme de Langmuir.....</i>	80
<i>III.1.1.2.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....</i>	81
III.1.1.3. Modèles cinétiques de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif .....	82
<i>III.1.1.3.1. Modèle du pseudo-premier et deuxième ordre.....</i>	82
<i>III.1.1.3.2. Détermination de l'énergie d'activation de l'adsorption de l'uranium.....</i>	84
III.1.1.4. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif .....	85
III.1.1.5. conclusion.....	87
III.1.2. Adsorption de l'uranium sur bentonite naturelle algérienne.....	88
III.1.2.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'uranium sur bentonite algérienne.....	88
<i>III.1.2.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle.....</i>	88
<i>III.1.2.1.2. Effet de la concentration initiale de l'Uranium.....</i>	89
<i>III.1.2.1.3. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium.....</i>	89
<i>III.1.2.1.4. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium.....</i>	90

III.1.2.2. Etude cinétique de l'adsorption de l'uranium sur bentonite algérienne.....	91
<i>III.1.2.2.1. Etude paramétrique du modèle du pseudo-premier et deuxième ordre.....</i>	<i>91</i>
<i>III.1.2.2.2. Etude paramétrique du modèle cinétique d'Elovich.....</i>	<i>91</i>
III.1.2.3. Conclusion .....	95
III.1.3. Références Bibliographiques.....	96
<b>III.2. Adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.....</b>	<b>97</b>
III.2.1. Etude paramétrique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif .....	97
<i>III.2.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du chrome (VI) .....</i>	<i>97</i>
<i>III.2.1.2. Effet du pH sur l'adsorption du chrome (VI) .....</i>	<i>98</i>
<i>III.2.1.3. Effet de la concentration initiale du chrome (VI).....</i>	<i>99</i>
<i>III.2.1.4. Effet du Rapport S/L sur l'adsorption du chrome (VI).....</i>	<i>100</i>
<i>III.2.1.5. Effet de la température sur l'adsorption du chrome (VI).....</i>	<i>100</i>
III.2.2. Isothermes d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif .....	101
III.2.3. Modélisation par planification factorielle .....	103
<i>III.2.3.1. Optimisation des paramètres du procédé d'adsorption.....</i>	<i>108</i>
<i>III.2.3.2. Application à un effluent réel de tannerie.....</i>	<i>109</i>
III.2.4. Modélisation cinétique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.....	110
<i>III.2.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....</i>	<i>110</i>
<i>III.2.4.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre.....</i>	<i>111</i>
<i>III.2.4.3. Modèle de la Diffusion intra particule.....</i>	<i>111</i>
<i>III.2.4.4. Energie d'activation de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.....</i>	<i>113</i>
III.2.5. Etude thermodynamique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif .....	114
III.2.6. Conclusion.....	116
III.2.7. Références bibliographiques.....	118
<b>III.3. Adsorption du strontium sur charbon actif.....</b>	<b>120</b>
III.3.1. Etude paramétrique de l'adsorption du strontium (II) sur charbon actif.....	120
III.3.2. Etude cinétique de l'adsorption du strontium (II) sur charbon actif.....	123
<i>III.3.2.1. Etude paramétrique du modèle du pseudo-premier ordre.....</i>	<i>123</i>
III.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation de la cinétique du pseudo premier ordre.	127
III.3.3. Détermination des propriétés d'équilibre, de transfert de masse et thermodynamiques .....	128

<i>III.3.3.1. Isotherme de Langmuir</i> .....	128
<i>III.3.3.2. Transfert de masse</i> .....	131
<i>III.3.3.3. Détermination des coefficients effectifs de diffusion intra granulaire, de l'énergie d'adsorption et de l'entropie d'activation</i> .....	131
<i>III.3.3.4. Etude thermodynamique</i> .....	132
III.3.4. Conclusion .....	132
III.3.5. Références bibliographiques.....	134
<b>III.4.Adsorption du cadmium sur zéolite NaP1</b> .....	135
III.4.1. Etude paramétrique de l'adsorption du Cd (II) sur la zéolite NaP1.....	135
<i>III.4.1.1. Influence du temps de contact</i> .....	135
<i>III.4.1.2. Influence du pH</i> .....	136
<i>III.4.1.3. Influence du Rapport Solide/Liquide</i> .....	137
<i>III.4.1.4. Influence de la concentration initiale</i> .....	138
<i>III.4.1.5. Effet de la température</i> .....	139
III.4.2. Etude des isothermes d'adsorption du cadmium (II) sur zéolite NaP1 .....	140
III.4.3. Dynamique de l'adsorption du cadmium (II) sur la zéolite NaP1 .....	143
III.4.4. Etude thermodynamique de l'adsorption (échange) du cadmium sur zéolite NaP1.....	146
III.4.5. Détermination des coefficients de diffusion intra granulaire.....	146
III.4.6. Conclusion.....	143
III.4.7. Références bibliographiques .....	150
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	151

إزالة اليورانيوم (IV) ، والكروم (IV) ، والاسترونتيوم (II) ، والكادميوم (II) من المحاليل المائية لثلاثة أنواع مختلفة من المواد التي يسهل اختراقها: الكربون المنشط ، البنتونيت الطبيعي الجزائري والزيوليت NAP1 وقد تم إجراء دراسة شاملة على أساس المعايير التالية : الرقم الهيدروجيني pH ، التركيز الأولي من المعدن ، نسبة الصلابة/ السائل ، درجة الحرارة وحجم الجسيمات.

نماذج التوازن من Langmuir, nuerF و Radushkevichi-niinubD التي تم تطبيقها على المواد التي شملتها الدراسة. التوازن الامتزاز من الكروم والسترونتيوم على الكربون المنشط وأظهرت أفضل التكيف مع الأيسوثرم Freundlich حيث القيم القريبة من تركيزات التوازن من الناحية النظرية والتجريبية لاحظ. النتائج التي حصل عليها في امتزاز اليورانيوم على الكربون المنشط والكادميوم على الزيوليت NAP1 ترتبط إلى الأيسوثرم Langmuir.

والامتزاز من الكروم وكان على غرار بواسطة تصميم مضروب كامل  $2^4$  وظيفة وقد تم تحديد الهدف ومبسطة ، تليها تطبيق على الرفض الحقيقي للمدبغة الروبية (شرق الجزائر) ؛

من أهم النماذج الحركية للامتزاز : استخدم في هذه الدراسة نموذج النظام الأول الزائف ، و نموذج النظام الثاني الزائف ، نموذج نشر intraparticle و نموذج Elovitch لوضع نموذج لامتزاز من اليورانيوم (IV) الكروم (IV) ، والاسترونتيوم (II) ، والكادميوم (II) على الكربون المنشط ، والبنتونيت الطبيعي الجزائري والزيوليت NAP1.

من ناحية أخرى ، تم تحديد طاقات تفعيل لامتصاص اليورانيوم والكروم والاسترونتيوم والكادميوم. وتشير النتائج إلى أن الامتزاز هو مادي في الطبيعة.

المعاملات الحرارية كانوا مصممين والطاقات خالية من الامتزاز جيبس °  $\Delta G$  الإعلانات حسبت على التوالي لليورانيوم ، والكروم ، والكادميوم السترونتيوم

ظاهرة انتشار المتصلة بترسب السترونتيوم على الكربون المنشط والكادميوم على الزيوليت NAP1 تمت دراستها ونشرها معاملات تتحدد أيضا.

## ABSTRACT

The removal of uranium(VI), chromium (VI), strontium(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by three different kinds of materials namely: activated carbon, Algerian natural bentonite and zéolite NaP1 have been investigated as a function of solution pH, initial metal concentrations  $C$ , solid/liquid ratio  $R$ , temperature  $T$  and particle size.

The Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich models have been applied to all the materials studied. The adsorption equilibrium of chromium and strontium onto activated carbon was found to best fit the Freundlich isotherm. The uranium adsorption onto activated carbon and the cadmium adsorption onto zeolite fit best the Langmuir isotherm where good correlation between theoretical and experimental equilibrium concentration was observed.

An empirical modeling for chromium (VI) adsorption was performed by means of a  $2^4$  full factorial design, and a regression equation was determined from the data followed by an application to wastewater from the tannery plant of Rouiba (East Algiers, Algeria)

The most important kinetic models such as the pseudo first-order, the pseudo second-order, the intraparticle diffusion and Elovich kinetic models, have been used for modeling the adsorption of uranium (VI), chromium (VI), strontium (II) and cadmium (II) ions onto activated carbon, Algerian bentonite and zeolite NaP1. The results showed that the pseudo first-order kinetic model was found to correlate the chromium and the strontium kinetics as well as the cadmium onto zeolite NaP1 while the uranium adsorption onto activated carbon fits the pseudo second order and the uranium adsorption onto Algerian bentonite fit Elovich model.

On the other hand, the activation energies have been determined; these results indicate that the physical sorption was the mode controlling the sorption rate.

The thermodynamic parameters have been determined and the Gibbs free energies  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  for the adsorbed cations for uranium adsorption onto activated carbon, for chromium adsorption, for strontium adsorption and for cadmium adsorption onto zeolite NaP1, the negative values of Gibbs free energy were indicative of the feasibility and the spontaneity of the adsorption process.

The diffusion phenomenon linked to the adsorption process has also been investigated and the diffusion coefficients determined for strontium adsorption onto activated carbon and for cadmium adsorption onto zeolite NaP1.

## Résumé

L'élimination de l'uranium (VI), du chrome (VI), du strontium (II) et du cadmium (II) à partir de solutions aqueuses sur trois différents types de matériaux poreux qui sont le charbon actif, la bentonite naturelle algérienne et la zéolite NaP1 a fait l'objet d'une étude exhaustive en fonction des paramètres suivants : le pH, la concentration initiale du métal, le rapport solide/liquide, la température et la taille des particules.

Les modèles d'équilibre de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich ont été appliqués sur les matériaux étudiés. L'équilibre d'adsorption du chrome et du strontium sur charbon actif a montré une meilleure adaptation avec l'isotherme de Freundlich où de proches valeurs des concentrations à l'équilibre théorique et expérimentale sont observées. Les résultats obtenus dans l'adsorption de l'uranium sur charbon actif et du cadmium sur zéolite NaP1 sont corrélés à l'isotherme de Langmuir.

L'adsorption du chrome a été modélisée par un plan factoriel complet  $2^4$  et une fonction objectif a été déterminée et simplifiée, suivie d'une application sur un rejet réel de la tannerie de Rouiba (Est d'Alger) ;

Les plus importants modèles cinétiques de l'adsorption: le modèle du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, la diffusion intra particule et le modèle d'Elovich ont été utilisés dans cette étude pour modéliser l'adsorption de l'uranium (VI), du chrome (VI), du strontium (II) et du cadmium (II) sur le charbon actif, la bentonite naturelle Algérienne et la zéolite NaP1.

D'autre part, les énergies d'activation ont été déterminées pour l'adsorption de l'uranium, du chrome, du strontium et du cadmium. Les résultats indiquent que le phénomène d'adsorption est de nature physique.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés et les énergies libres d'adsorption de Gibbs,  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  ont été calculées respectivement pour l'uranium, le chrome, le strontium et le cadmium

Le phénomène de diffusion lié à l'adsorption du strontium sur le charbon actif et du cadmium sur la zéolite a été étudié et les coefficients de diffusion ont été également déterminés.

## Liste des Figures

- Fig. I.1. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux.
- Fig. I.2. Famille des  $AlPO_4-n$  et dérivés revendiqués par la société Union Carbide.
- Fig. I.3. Schéma de l'assemblage des tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$
- Fig. I.4. Enchaînement de tétraèdres et SBU constituant la charpente zéolithique
- Fig. I.5. Structure élémentaire des zéolithes.
- Fig. I.6. Schéma représentant la structure de la faujasite X et Y.
- Fig. I.7 : Association de deux cube octaèdres (cage sodalite)
- Fig. I.8. Structure de zéolithe NaP1 et projection selon les plans (b) [100] et (c) [010]
- Fig. I.9. Mécanisme d'échange par des cations cadmium
- Fig. I.10. Domaines d'application des zéolithes.
- Fig. I.11. Cycle du combustible.
- Fig. I.12. Différents procédés de purification de concentrés d'uranium.
- Fig. I.13. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption.
- Fig. I.14. Représentation schématique des profils de concentration durant la diffusion.
- Fig.II.1. Diffractogramme de la bentonite algérienne naturelle.
- Fig.II.2. Spectre Infrarouge de la bentonite naturelle Algérienne.
- Fig.II.3. micrographie de la bentonite algérienne obtenue par microscopie électronique à balayage
- Fig.II.4. Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe NaP1.
- Fig.II.5. Micrographie électronique à balayage de la zéolithe NaP1.
- Fig.II.6. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe NaP1.
- Fig.II.7. Diagrammes thermiques obtenus par ATD-TG de la zéolithe NaP1.
- Fig.II.8. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption(o) d'azote de la zéolithe NaP1.
- Fig.II.9. Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaP1.
- Fig.III.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif.
- Fig.III.2. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon activé.
- Fig.III.3. Effet de la concentration initiale sur le rendement de l'adsorption.
- Fig.III.4. Variation de la capacité d'adsorption  $q_t$  en fonction de la concentration.
- Fig.III.5. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif.
- Fig.III.6. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Fig.III.7. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Fig.III.8. Effet de la concentration initiale l'uranium (VI) sur le Facteur de séparation  $R_L$  de Langmuir.

Fig.III.9. Isotherme d'adsorption de Dubinin–Radushkevich (D–R) de l'uranium(VI) sur charbon actif.

Fig.III.10. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre  $k_{1ads}$ , et la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_e$ .

Fig.III.11. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre  $k_{2ads}$ , et la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_e$ .

Fig.III.12. Détermination de l'énergie d'activation  $E_{ads}$

Fig.III.13. Détermination des paramètres thermodynamiques  $\Delta H_{ads}^0$  et  $\Delta S_{ads}^0$ .

Fig.III.14. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'U (VI) par bentonite naturelle.

Fig.III.15. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de U (VI) sur bentonite naturelle.

Fig.III.16. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle.

Fig.III.17. Effet de la température sur l'adsorption de U (VI) sur la bentonite naturelle.

Fig.III.18. Détermination du temps de contact opératoire de l'adsorption du Cr (VI) sur charbon actif à  $T = 20^\circ\text{C}$ .,  $\text{pH}=5.5$ .

Fig.III.19. Effet du pH sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en (%).

Fig.III.20. Effet de la concentration initiale en chrome (VI) sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en (%).

Fig.III.21. Effet du rapport solide/liquide sur le coefficient distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption du chrome (VI).

Fig.III.22. Effet de la température sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en (%).

Fig. III.23. Principaux coefficients d'effets et d'interaction significatifs modélisés pour l'adsorption du chrome (VI).

Fig.III.24. Diagramme de validation du modèle d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.

Fig.III.25. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre  $k_{1ads}$  et la capacité d'adsorption du chrome (VI) à l'équilibre,  $q_e$ .

Fig .III.26. Détermination de la constante de vitesse du modèle du pseudo-deuxième ordre d'adsorption  $k_{2ads}$  et capacités d'adsorption du chrome (VI) à l'équilibre,  $q_e$ .

Fig.III.27. Détermination de la constante de vitesse du modèle intra particule  $k_{id}$  ( $\text{min}^{-1}$ )

Fig.III.28. Détermination de l'énergie d'activation d'adsorption,  $E_{ads}$ .

Fig.III.29. Détermination graphique de  $\Delta H^\circ_{ads}$  and  $\Delta S^\circ_{ads}$  .

Fig.III.30. Effet du pH sur le rendement d'adsorption du Sr (II) sur charbon actif.

Fig.III.31. Effet de la température sur l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif .

Fig.III.32. Effet de la concentration initiale du Sr (II) sur l'adsorption sur charbon actif.

Fig.III.33. Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif

Fig.III.34. Effet du pH sur la cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Sr (II)

Fig.III.35. Effet de T (K) sur la cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Sr (II)

Fig.III.36. Effet de la concentration initiale sur la cinétique du pseudo- premier ordre d'adsorption du Sr (II)

Fig.III.37. Effet de la taille des particules sur la cinétique du pseudo-premier- ordre de l'adsorption of Sr (II).

Fig.III.38. Détermination Graphique de l'énergie d'activation  $E_a$

Fig.III.39. Isothermes de Langmuir d'adsorption du Sr(II) à différentes températures

Fig.III.40.  $\ln[1-F(t)^2]$  en fonction du temps t.

Fig.III.41. Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium.

Fig.III.42. Effet du pH sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1

Fig.III.43. Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

Fig.III.44. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe NaP1.

Fig.III.45. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe NaP1

Fig. III.46. Effet de la température sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1.

Fig.III.47. Isotherme de Langmuir d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1.

Fig.III.48. Isotherme de Freundlich d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1.

Fig.III.49. Isotherme de Dubinin Radushkevich (D-R) d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1.

Fig.III.50. Effet de la concentration initiale sur la diffusion du  $\text{Cd}^{2+}$  dans la zéolite NaP1.

Fig.III.51. Effet de la température sur la diffusion du  $\text{Cd}^{2+}$  dans la zéolite NaP1.

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification des minéraux argileux.

Tableau I.2. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Tableau II.1. Caractéristiques du charbon actif.

Tableau II.2. Composition chimique de la bentonite naturelle.

Tableau II.3. Propriétés physiques de la bentonite naturelle.

Tableau II.4. Composition chimique anhydre de la zéolithe NaP1.

Tableau II.5. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des matériaux microporeux et de la zéolithe NaP1.

Tableau III.1. Paramètres des Isothermes utilisées dans l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif et leurs coefficients de corrélation  $R^2$

Tableau III.2. Constantes de vitesse du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation  $R^2$  de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif

Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Tableau III.4. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle du pseudo premier ordre) et déviations standards.

Tableau III.5. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle du pseudo deuxième ordre) et déviations standards.

Tableau III.6. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle d'Elovich) et déviations standards.

Tableau III.7. Constantes de Freundlich et de Langmuir et concentrations d'équilibre du chrome (VI) théorique et expérimentale.

Tableau III.8. Plans factoriels complets à deux niveaux  $2^4$  à quatre facteurs de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.

Tableau III.9. Matrice d'expériences des facteurs étudiés.

Tableau III.10. Propriétés physico-chimiques de l'effluent aqueux de la tannerie de Rouïba (Est d'Alger).

Tableau III.11. Les constantes de vitesse d'adsorption du Cr (VI) sur charbon actif déterminées pour les différents modèles cinétiques étudiés à différentes températures.

Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif.

Tableau III.13. Capacités d'adsorption théorique et expérimentale à l'équilibre et constantes de vitesse du pseudo-premier ordre d'adsorption du Sr (II) sur charbon actif.

Tableau III.14. Valeurs des paramètres de Langmuir  $Q_0$  et  $b$ , facteur de séparation adimensionnel  $R_L$ , coefficient de transfert de masse  $\beta_L$ , constante de vitesse d'adsorption  $K_{ads}$ , coefficients de diffusion effective  $D_i$ , constante préexponentielle  $D_0$ , énergie d'adsorption  $E_{ads}$ , entropie d'activation  $-\Delta S^\ddagger$ , enthalpie standard  $\Delta H^\circ_{ads}$ , entropie standard  $\Delta S^\circ_{ads}$  et énergie libre de Gibbs standard  $\Delta G^\circ_{ads}$  de l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif.

Tableau III.15. Valeurs des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$  pour la zéolithe NaP1.

Tableau III.16. Valeurs des constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  de pour la zéolithe NaP1

Tableau III.17. Valeurs des constantes de Dubinin-Radushkevich.

Tableau III.18. Valeurs des constantes d'adsorption  $k_{1ads}$ , et capacité d'adsorption  $q_{e (exp)}$ ,  $q_{e(cal)}$  et  $R^2$

Tableau III.19. Valeurs des constantes d'adsorption  $k_{2ads}$ , et capacité d'adsorption  $q_{e (exp)}$ ,  $q_{e(cal)}$  et  $R^2$

Tableau III.20. Les valeurs de la déviation standard  $\Delta q$ .

Tableau III.21. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium  $Cd^{2+}$  sur la zéolithe NaP1.

Tableau III.22. Coefficient de diffusion de l'adsorption du  $Cd^{2+}$  par la zéolithe NaP1.

# INTRODUCTION

Les matériaux poreux tels que les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les résines et autres occupent actuellement une place prépondérante dans le domaine industriel. Ils ont des applications très diverses dans le domaine des procédés de purification, d'extraction, de catalyse et principalement de l'environnement et même dans l'industrie nucléaire. Leurs applications très variées ne cessent d'augmenter ces derniers temps.

De tous ces types de matériaux poreux, les charbons actifs, les argiles et les zéolithes ont eu de loin le meilleur impact technologique grâce à leurs variétés, leurs activités catalytiques de surface, leurs comportements en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs.

Les charbons actifs sont des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale. Le charbon actif, en raison de son adsorption sélective, de sa stabilité aux rayonnements et de sa haute pureté, est souvent utilisé à l'échelle du laboratoire pour la récupération de l'uranium et d'autres éléments à partir de solutions aqueuses [1].

Les argiles sont aussi des matériaux adsorbants à base de silicates d'aluminium partiellement hydratés. Plusieurs adsorbants ont été proposés pour le traitement des effluents uranifère. Cependant, dans les dernières années, des recherches ont été menées pour développer des matériaux à la fois moins coûteux et plus efficace.

Les argiles, en raison de leur faible perméabilité, jouent un rôle important, comme barrières physiques dans l'isolement de déchets riches en métaux toxiques, mais aussi comme barrière chimique due à la capacité de certains types de minéraux argileux d'adsorber les métaux lourds et d'éviter leur dispersion dans l'environnement.

Les zéolites constituent une famille de minéraux appartenant aux aluminosilicates. Elles sont structurellement complexes ; ce sont des polymères inorganiques cristallins de formule chimique très variable. L'utilisation des zéolites est devenue très populaire pour lutter contre la pollution des sols par les métaux lourds, mais aussi pour lutter contre la pollution à l'ammoniaque, la pollution radioactive ou pour le traitement de l'eau. Les matériaux poreux à charpente minérale tels que les zéolithes, caractérisés par une bonne stabilité thermique, sont

bien adaptés pour des applications industrielles aussi variées que la catalyse, l'échange ionique ou encore la séparation de gaz.

L'exploitation industrielle de ces matériaux nécessite souvent leur élaboration et caractérisation. Ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale de gels composés de sources actives de silicium, d'aluminium, de sodium, de phosphore et d'étain à des températures et des temps de chauffage variés. Des structurants organiques et de l'eau sont aussi utilisés dans le mode d'élaboration de ces matériaux microporeux.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les caractéristiques de l'adsorption de l'uranium (VI), du chrome (VI), du strontium (II) et du cadmium (II) sur trois différents matériaux. Il s'agit du charbon actif, d'argile naturelle algérienne de type montmorillonite et de zéolithe de type NaP1. La capacité de ces matériaux à adsorber les ions considérés a été présentée comme dépendante de certains paramètres expérimentaux (pH de la solution, la concentration initiale des cations, le rapport solide liquide et la température). Des études cinétiques, d'équilibre et thermodynamiques d'adsorption de différents cations sur les trois matériaux ont été entreprises.

La présente thèse se présente en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description générale de la structure et des propriétés de surface des matériaux poreux. Dans le second chapitre, nous exposons les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser ces matériaux et les conditions opératoires d'adsorption en batch des ions métalliques à étudier pour atteindre notre objectif. Le chapitre trois est dédié à l'étude de leur comportement et interaction avec des solutions chargées d'uranium (VI), de chrome (VI), de strontium (II) et de cadmium (II).

Nous verrons comment la nature de l'ion adsorbé influe sur le comportement des matériaux. Une étude paramétrique, cinétique, d'équilibre et thermodynamique a permis de faire une corrélation entre ces différentes interactions et d'optimiser les conditions d'adsorption des différents ions métalliques.

Enfin, le manuscrit se termine par une synthèse des résultats de ce travail et les perspectives qui en découlent.

## **I.1. MATERIAUX POREUX**

Dans ce qui suit nous allons donner une description générale sur les matériaux utilisés dans cette présente thèse. Il s'agit de trois types de matériaux poreux à savoir, le charbon actif, les argiles et les zéolithes.

### **I.1.1. charbons actifs**

Les charbons actifs sont des matériaux à base de carbone ayant une porosité importante. Ils peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale. Généralement, les charbons actifs sont utilisés à l'échelle laboratoire et même industrielle mais leurs coûts élevés ainsi que la perte de 10-15% au cours de la régénération rend leurs utilisations prohibitives à l'échelle commerciale particulièrement dans les pays en développement [2].

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories :

- l'activation physique qui consiste en une carbonisation suivie d'une oxydation à haute température
- l'activation chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles

En fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifique peuvent s'étendre de 400 à 2000 m<sup>2</sup>/g, leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptés à différents usages.

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide et gazeuse. Les applications en phase liquide concernent le traitement de l'eau potable, le traitement des nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation des composés

pharmaceutique ou de composés miniers. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses : la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation des composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse.

Quelques auteurs ont investigué l'utilisation du charbon activé ainsi que des produits naturels tels que la lignine, l'acide humique, la noix de coco, le feldspath, les déchets d'engrais et la pyrite) comme adsorbant pour l'élimination du chrome (VI) à partir de solutions aqueuses [3-9]. Le charbon actif possède aussi d'importantes capacités à fixer et à éliminer efficacement la matière organique présente dans les eaux usées et dans l'acide phosphorique [10-11]. Cependant, son utilisation pour l'élimination de la matière inorganique dans les eaux potables est relativement rare [12-14].

### **I.1.2. Les argiles**

Les argiles sont des matériaux lamellaires à base de silicates d'aluminium partiellement hydratés, constitués de feuillets élémentaires (phyllo silicates) qui s'empilent, s'agrègent et se désagrègent selon les conditions du milieu environnant ou bien fibreuses (comme la sépiolite ou la palygorskite). Il existe trois grandes familles d'argile classées selon le nombre de couche tétraédrique et octaédrique qui constituent leurs feuillets.

La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux inters stratifiés.

Le tableau I.1 donne une classification des minéraux argileux.

**Tableau I.1:** Classification des minéraux argileux [15]

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace inter foliaire ; Ch : chauffage ; 2H<sub>2</sub>O : 2 couches d'eau associée au cation inter foliaire ; EG : éthylène glycol)

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
1T + 1O = 4,5Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1T + 1O + Esp. Int. = 7Å	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, Chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
1T + 1O + 1T = 7Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 9Å	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet: 0,2 – 0,6 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10 → 18Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; 2H <sub>2</sub> O : 14Å ; EG : 17Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet: 0,6 – 0,9 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10 → 15Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; 2H <sub>2</sub> O : 14Å ; EG : 14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet ≈ 0,9 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 1T + 1O + 1T + Esp. Int. ≈ 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 1T + 1O + 1T + Esp. Int. ≈ 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet variable 1T + 1O + 1T + 1O (Esp. Int.) = 14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES donbassite CHLORITES DI- TRIOCTAÉDRIQUES Cookeite sудоite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinocllore, thuringite, ripidolite, spheridanite

Les principaux groupes argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux

constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace inter foliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux (Fig.I.2).

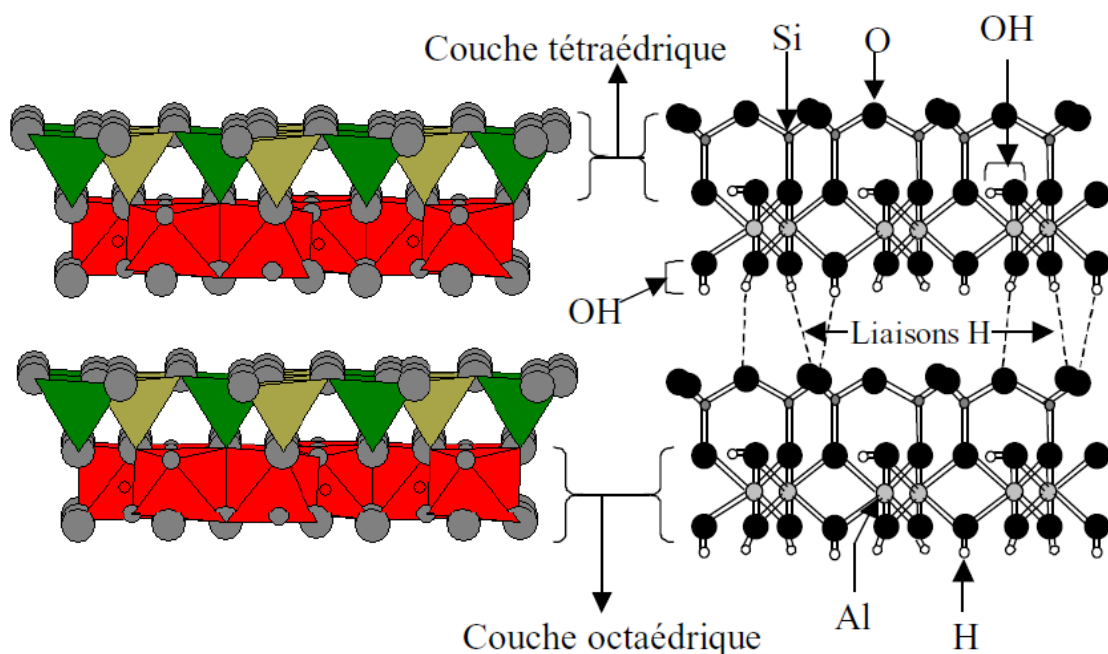


Fig. I.2. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux

Les argiles ont de nombreuses applications dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [16]. Dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie, Les argiles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites, par exemple, ont des capacités d'adsorption très élevées et sont de ce fait employées pour filtrer et clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage

des impuretés [17]. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, les argiles sont aussi utilisées. Elles constituent la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques: savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

Différents types d'argiles ont été utilisés comme adsorbants à faible coût pour la fixation des métaux lourds [18]. La sépiolite a été utilisée dans la fixation du Co (II) dans l'assainissement des eaux polluées [19]. La smectite présente les mêmes caractéristiques que la bentonite et leur régénération ne présente pas de problèmes, la récupération de l'élément fixe pourrait être réalisée même par lessivage de la montmorillonite qui est un constituant fondamental des sols et est abondante dans la nature [20]. La montmorillonite constitue également une composante principale des sols et les sédiments de nombreux sites nucléaires y compris le site de Hanford dans l'état de Washington, où de grandes quantités de déchets radioactifs à haute teneur en uranium sont infiltrées dans le sous-sol.

La bentonite algérienne est utilisée comme adsorbant dans le traitement des effluents liquides contenant des métaux lourds et des matières organiques. De nombreux travaux ont été rapportés [21-23].

### **I.1.3. Les zéolithes.**

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés dont le diamètre de pores d'après la nomenclature de l'IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry), est inférieur à 20 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres  $TO_4$  (T = Si et Al), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Cette microporosité doit être "ouverte" et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu externe.

Il existe une grande variété de zéolithes naturelles et synthétiques. On dénombre plus de 150 types de zéolithes qui ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues [24]. Pour une structure donnée, la composition de la zéolithe peut varier selon la quantité d'aluminium et de silicium et la nature des cations présents dans les pores, Les zéolithes sont donc des matériaux versatiles, présentant une très large gamme de comportements physicochimiques. A ce titre, elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment comme catalyseurs et échangeurs d'ions.

Les nombreuses variétés de zéolithes naturelles et synthétiques se distinguent par plusieurs paramètres parmi lesquels le réseau cristallin et la composition chimique.

- Le réseau cristallin détermine le type structural, car les différents enchaînements de tétraèdres et d'unités secondaires de construction conduisent à des structures plus ou moins ouvertes aux propriétés spécifiques.
- La composition chimique est définie par le rapport Si/Al, elle détermine aussi des propriétés telles que l'acidité.

#### ***1.1.3.1. Classification des matériaux microporeux (zéolithes)***

La composition chimique des solides microporeux cristallisés peut être très variée. Trois grandes familles sont principalement distinguées :

- **Les aluminosilicates** : dans ce groupe de tamis moléculaire , les zéolithes sont classées en fonction du rapport molaire Si/Al : faible rapport molaire ( 1 à 1.5) telle que les zéolithes A et X ; à moyen rapport molaire Si/Al ( 2 à 5) telle que les zéolithes naturelles : ériionite, chabasite, clinoptiloite , mordenite et les zéolithes synthétique : zéolithe Y, oméga et mordenite à large pore et à rapport molaire élevé Si/Al = 10 à 100 où sont classés les zéolithes fortement silicique telle que la ZSM-5 élaborée directement par synthèse ainsi que les zéolithes Y, mordenite et ériionite [25].

- **Les aluminophosphates** : c'est au début des années 1980 que Les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés ont été réalisées par les chercheurs de la société Union Carbide [26]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres  $(AlO_4)^{5-}$  et  $(PO_4)^{3-}$  liés par des atomes d'oxygènes et formant un réseau de cavités et de canaux. La charpente tridimensionnelle de ces aluminophosphates qui résulte de la stricte alternance des éléments Al et P est globalement électriquement neutre avec un caractère hydrophile. La substitution partielle d'Al et/ou P par des éléments de valence II, III ou IV est possible et permet de conférer à la charpente une charge négative. Ainsi, l'incorporation d'éléments tels que Si [27], **Me** (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou **El** (As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) [28] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées dans la **Fig.I.3**.

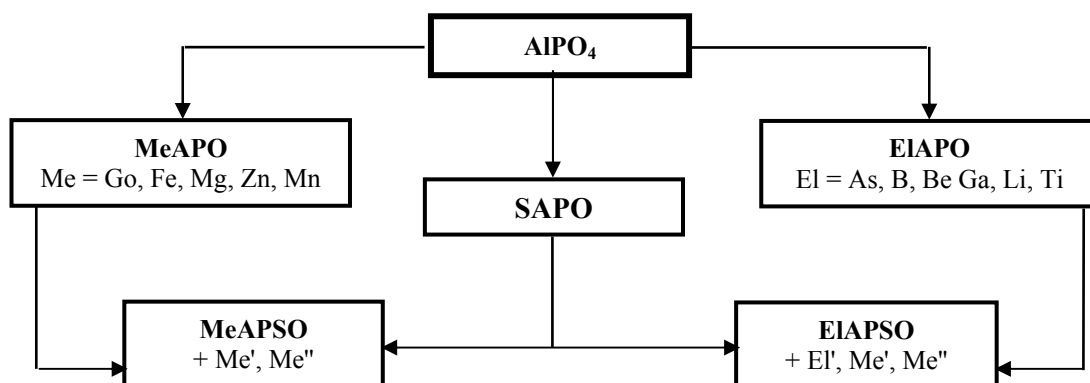


Fig. I.3. Famille des  $AlPO_4$ -n et dérivés revendiqués par la société Union Carbide [26].

- **Les silicoaluminophosphates (SAPO) :** la formule chimique du SAPO est  $0-0,3R$   $(Si_xAl_yP_z)O_2$  avec une fraction de silicium inférieure à 0,2. La formule chimique du MeSAPO est  $0-0,3R$   $(Me_xAl_yP_z)O_2$ . La fraction molaire  $x$  du métal varie de 0,01 à 0,25. La stabilité thermique du MeSAPO est inférieure ou égale à celle des tamis moléculaires  $AlPO_4$  et SAPO.

### *1.1.3.2. Composition et géométrie des zéolithes*

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés dont la structure est formée par un empilement tridimensionnel de tétraèdres  $[SiO_4]^{4-}$  et  $[AlO_4]^{5-}$  (Fig.I.4). Les atomes centraux sont des atomes de silicium **Si** ou d'aluminium **Al** et les atomes périphériques (sommets) sont des atomes d'oxygènes.

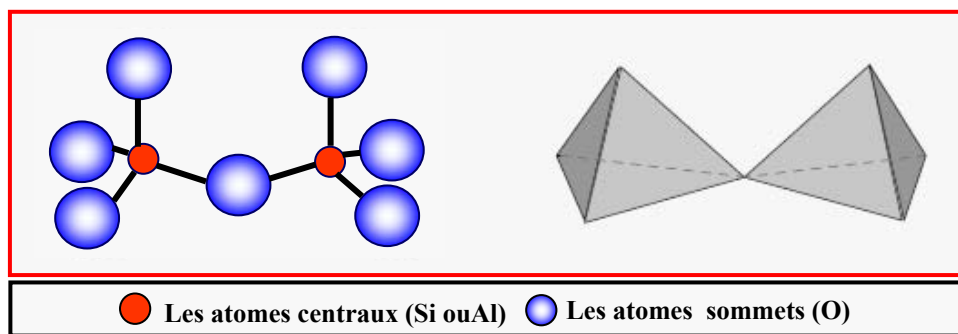


Fig. I.4. Schéma de l'assemblage des tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$

L'enchaînement des ces tétraèdres dans l'espace forme de petites et grandes cavités liées entre elles par des canaux étroits appelée fenêtres ou pores. Ce sont ces canaux qui contrôlent généralement l'accès ou la diffusion de molécules ou ions métalliques dans la structure de la zéolithe.

La formule structurale générale des zéolithes est la suivante :



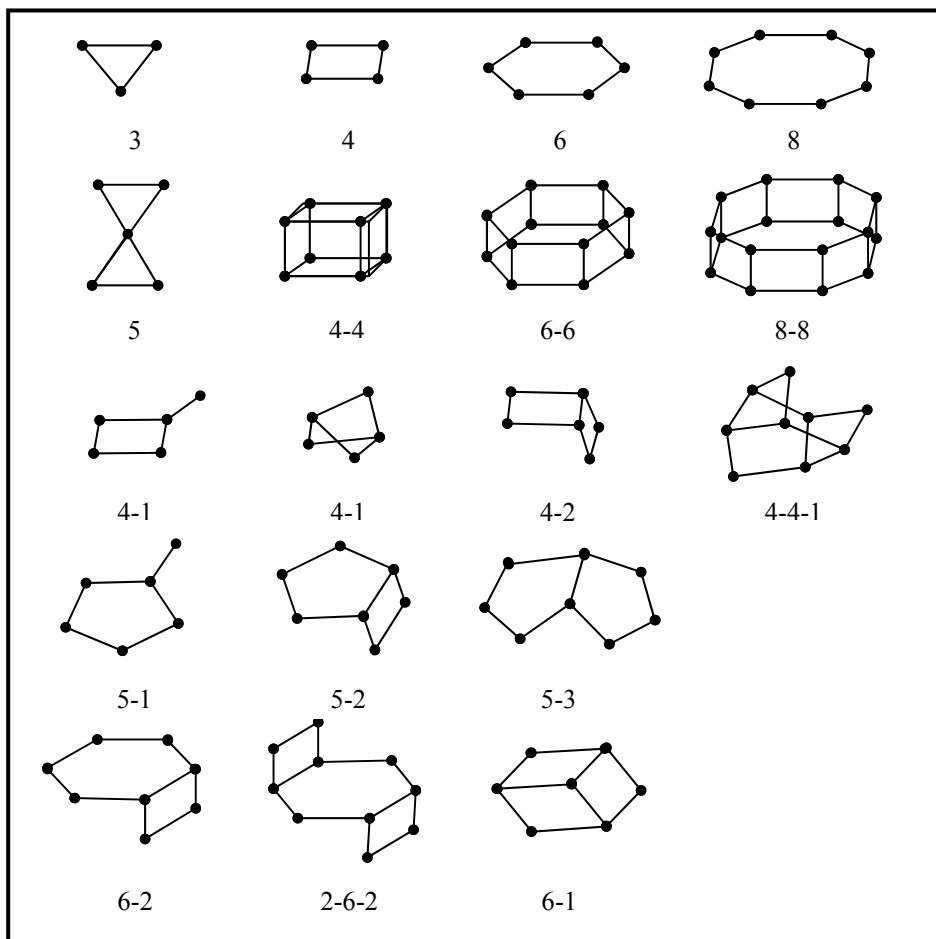
Avec :

- Me : est le cation échangeable de valence n
- w : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.
- x , y : Nombre total de tétraèdre par maille élémentaire

Chaque tétraèdre  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  porte un excès de charge négative, par rapport à la charpente, compensé par la fixation d'un cation  $\text{Me}^{n+}$  (généralement alcalin, alcalino-terreux).

Selon la règle de Lowenstein [29] les liaisons **Si-O-Si** et **Si-O-Al** sont permises alors que les liaisons **Al-O-Al** sont interdites à cause de la charge négative excédentaire. Cela signifie que dans une structure zéolithique, deux tétraèdres  $\text{AlO}_4$  ne s'associent jamais et que la quantité d'aluminium est alors tout au plus égale à celle du silicium.

Les chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$  forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres) qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées **SBU** (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre  $\text{TO}_4^-$ . Cette classification, proposée par Meier, est composée des motifs donnés dans la Fig.I.5. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison **T-O-T** (**T = Si, Al**), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.



D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R (single four ring), 4-4 ou D4R (double four ring), 6 ou S6R (single six ring), 6-6 ou D6R (double six ring)

Fig. I.5. Enchaînement de tétraèdres et SBU constituant la charpente zéolithique

A titre d'exemples, les zéolithes de types faujasites X et Y ont des structures dans lequel le motif géométrique de base est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al). Ce cube octaèdre est appelé cage sodalite (*cage  $\beta$* ). Les cages sodalites, représentées sur la Fig.I.6, sont interconnectées par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (cavités de 2,2 Å de diamètre).

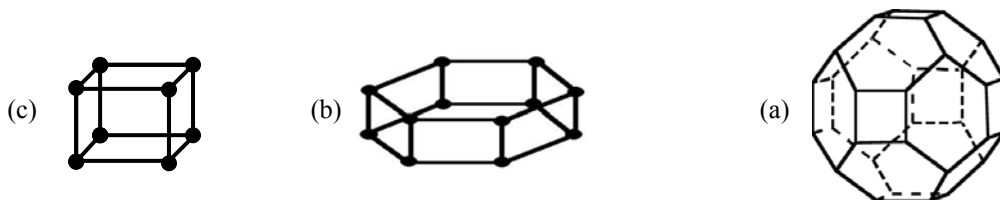


Fig. I.6. Structure élémentaire des zéolithes. (a) cellule sodalite, (b) canaux prismatiques, Unité D6R (faujasites X et Y) et (c) canaux parallélépipédiques (zéolithes A), Unité D4R

L'arrangement tétraédrique des cube-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités polyédriques à 26 faces appelées **supercages (cavités alpha)**, ayant un diamètre de 13Å angströms et assimilables à des sphères (Fig.I.7) [30]. Elles sont reliées entre elles suivant une coordinence tétraédrique et communiquent par l'intermédiaire de fenêtres dodécagonales. Ces fenêtres à 12 côtés ont une ouverture moyenne de 7 Å angströms.

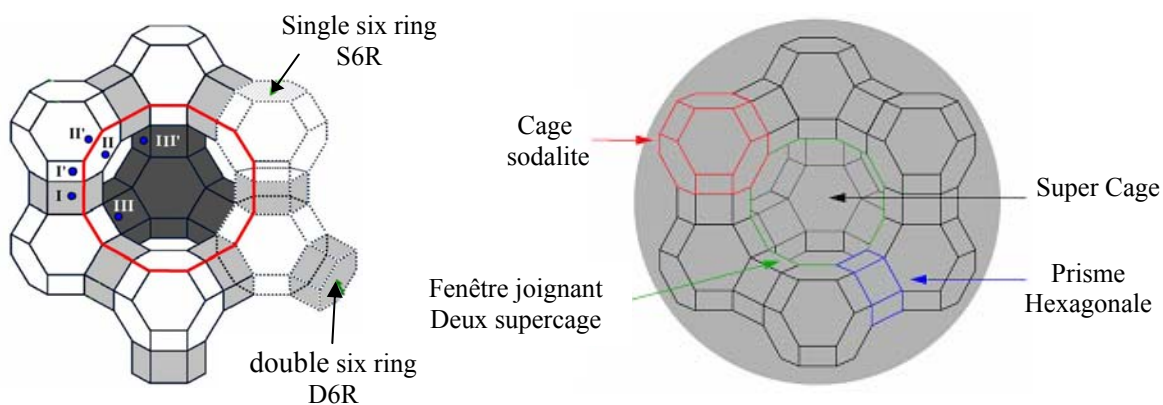


Fig. I.7. Schéma représentant la structure de la faujasite X et Y.

La zéolithe de type A a une structure plus simple que celle de la faujasite. Elle est formée par l'empilement de deux types de polyèdres à savoir, les prismes carrés et cube octaèdres (Fig.I.8).

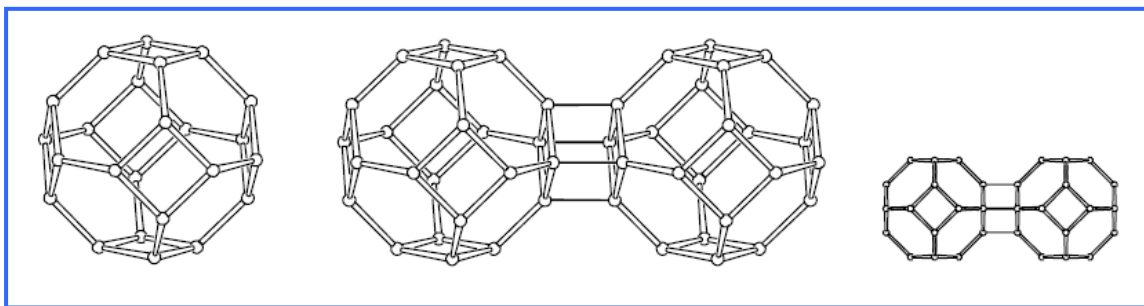


Fig. I.8 : Association de deux cube octaèdres (cage sodalite)

La zéolithe NaP1 utilisée dans le présent travail, connue aussi sous l'appellation de gismondite (GIS), a une structure contenant des canaux à contours octogonaux comme le montre la Fig.I.9. Sa structure comporte des doubles chaînes crénelées dont les contours tétraonaux comportent 4 tétraèdres [31].

Elle a pour formule de base:

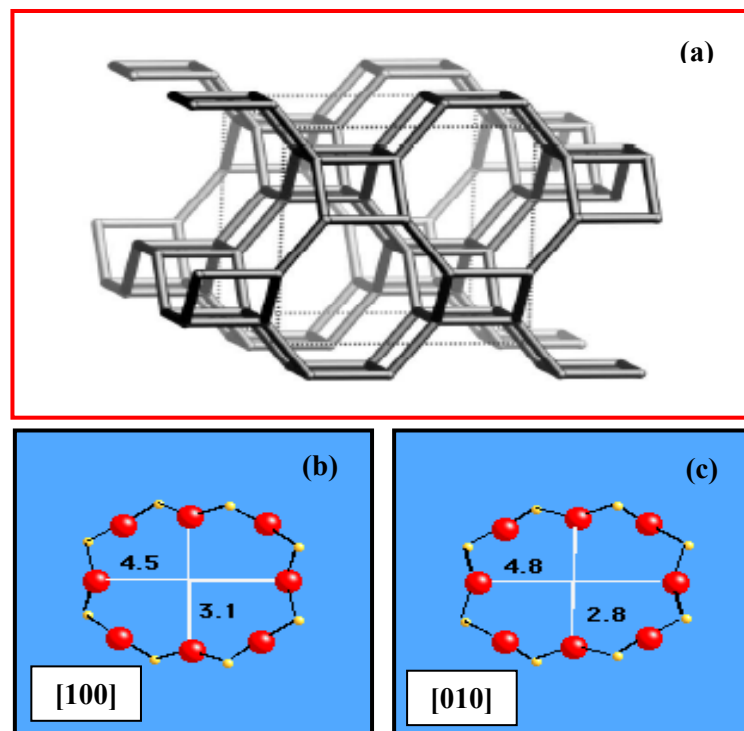


Fig. I.9. (a) Structure de zéolithe NaP1 et projection selon les plans  
(a) [100] et (b) [010]

### 1.1.3.3. Echange d'ions

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valences différentes [32-33].

L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir [34-35]

- La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence
- La nature de la zéolithe
- La nature du milieu d'échange cationique
- La concentration de la solution d'échange cationique
- La température de l'échange cationique
- Le temps de contact
- La turbulence du milieu d'échange cationique
- Les traitements thermiques préalables éventuels de la zéolithe

Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes; on peut réaliser des échanges d'ions par ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ , hydrogène  $\text{H}^+$  ou par des cations multivalents.

L'échange d'ions quelle que soit sa nature, s'effectue en batch ou en continu avec des solutions aqueuses contenant un excès de cations à fixer afin de déplacer l'équilibre vers un taux de fixation maximal. La nature du cation à fixer joue un rôle primordial dans la cinétique et influe également sur la valeur du taux d'échanger. A titre d'exemple, le taux d'échange d'ions varie selon la nature du cation à fixer comme suit : **Ca>Sr>Ba>Mg>Be** [36].

Le mécanisme d'échange du cadmium peut être schématisé par les réactions suivantes (Fig.I.10).

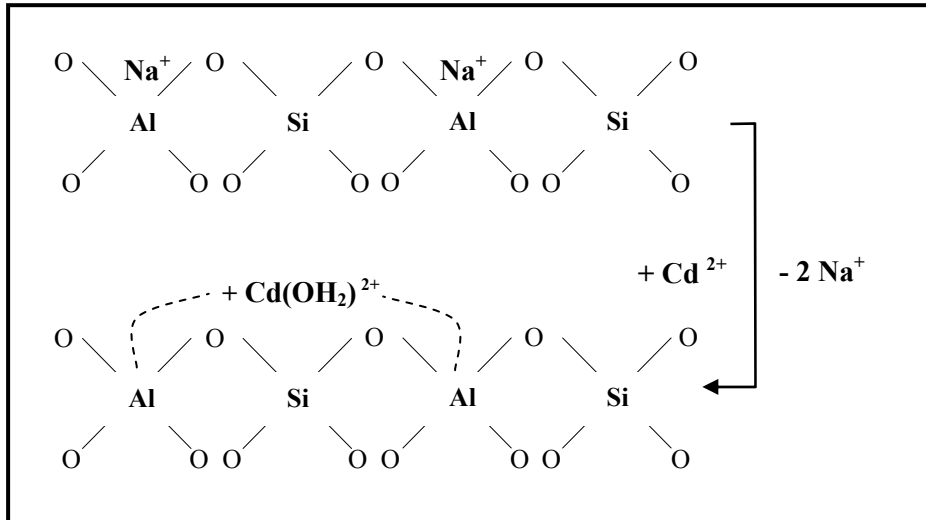


Fig. I.10. Mécanisme d'échange par des cations cadmium

La substitution de deux ions sodium par un cation bivalent dans la structure zéolitique a pour effet de créer des champs électrostatiques dus à la délocalisation du cation bivalent introduit. En effet, ce dernier ne peut compenser qu'à distance les charges excédentaires de deux atomes d'aluminium.

#### ***1.1.3.4. Principales applications des zéolithes.***

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leurs compositions chimiques et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels. En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les zéolithes naturelles. Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants: échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Par exemple, suite à l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation des déchets radioactifs (<sup>137</sup>Cs) [37].

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique, les quantités qui y sont utilisées dépassent nettement celles utilisées dans l'adsorption et la catalyse [38] représentées par le camembert dans la (Fig.I.11).

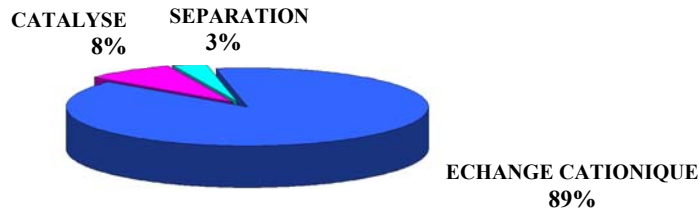


Fig. I.11. Domaines d'application des zéolithes [38].

Il en résulte que les zéolithes trouvent de larges applications dans la protection de l'environnement. Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau par l'échange des ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe. On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de  $^{137}\text{Cs}^+$  et  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, elles sont utilisées dans les engrais agricoles où elles favorisent la libération lente et contrôlée des cations fertilisants.

Le tableau I.2 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Tableau I.2. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique

Applications	Zéolithes	Type structural	Rôles	Réf.
Détergent	Zéolithe P Zéolithe A	GIS LTA	adoucissement de l'eau	[39]
Traitement des effluents nucléaire	Mordenite Clinoptilolite	MOR HEU	rétention : $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[40]
Traitement des eaux usées	Phillipsite Chabasite Clinoptilolite	PHI CHA HEU	rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[40]
Agriculture	Phillipsite Chabasite Clinoptilolite	PHI CHA HEU	régulateurs de pH	[40]

## **I.2. Caractéristiques des ions métalliques utilisés dans ce travail**

### **I.2.1. Généralités sur l'uranium**

L'uranium est un élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92. C'est un élément naturel assez fréquent: plus abondant que l'argent, autant que le molybdène ou l'arsenic, quatre fois moins abondant que le thorium. Il se trouve partout à l'état de trace, y compris dans l'eau de mer.

C'est un métal lourd radioactif (émetteur alpha) de période très longue (~4,5 milliards d'années pour l'uranium 238 et ~700 millions pour l'uranium 235). L'isotope  $^{235}\text{U}$  est le seul élément fissible naturel. Sa fission libère une énergie voisine de 200 MeV par atome fissionné. Cette énergie est plus d'un million de fois supérieure à celle des combustibles fossiles pour une masse équivalente. De ce fait, c'est aujourd'hui la matière première initiale pour toute l'industrie nucléaire.

#### ***I.2.1.1. Les isotopes de l'uranium naturel.***

L'uranium a 17 isotopes, tous radioactifs, dont 3 seulement sont présents à l'état naturel :  $^{238}\text{U}$  ;  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$ .

Quelles que soient les teneurs en uranium des milieux, les proportions entre les trois isotopes formant l'uranium naturel sont (presque) exactement les mêmes :  $^{238}\text{U}$  : 99,28 % ;  $^{235}\text{U}$  : 0,71 % ;  $^{234}\text{U}$  : 0,0054 %.

Une tonne d'uranium naturel pur est constituée de 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 54 g d'uranium 234,. L'isotope 234 est toujours présent sur Terre à l'état de traces, bien qu'il ait une demi-vie de seulement 245 500 ans ; car il est constamment généré par désintégration radioactive de l'isotope 238 (après 3 étapes : une transition  $\alpha$  donnant  $^{234}\text{Th}$ , puis deux transitions  $\beta^-$  donnant  $^{234}\text{Pa}$ , puis  $^{234}\text{U}$ ).

L'isotope 236 a disparu depuis longtemps, par désintégration  $\alpha$  en  $^{232}\text{Th}$ , bien qu'ayant une demi-vie presque du centuple de celle de l'isotope 234.

### ***1.2.1.2. Propriétés chimiques.***

L'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 125 et 150 neutrons.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voire argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre.

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules. Il est pyrophorique.

L'élément uranium se retrouve ainsi dans la nature toujours associés à d'autres éléments, tels l'oxygène, l'azote, le soufre, le carbone ; sous forme d'oxydes, de nitrates, de sulfates ou de carbonates et qui constitue la gangue. On le trouve, par exemple, en combinaison avec l'oxygène dans l'uranite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO<sub>2</sub>).

Enfin, les composés uranifères ( minéraux, sels, oxydes) se dissolvent très bien dans la plupart des acides, tels que l'acide nitrique, fluorhydrique et sulfurique en donnant des sels d'uranyle tels que le nitrate d'uranyle. L'équation de la dissolution de l'ion uranyle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante:



### ***1.2.1.3. Toxicité chimique.***

L'uranium présente une toxicité comparable à celle d'autres métaux lourds, elle est du même ordre que celle du plomb. . L'uranium est habituellement présent dans les systèmes

biologiques et les milieux humides sous forme d'ion uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), dont l'ingestion d'une grande quantité peut endommager les reins.

La dose létale pour l'homme semble être de quelques grammes [41]. Le contenu normal d'un corps humain en équilibre avec son environnement est de l'ordre de 90 à 150  $\mu\text{g}$  d'uranium, résultant d'un apport journalier de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{g}/\text{jour}$  par l'eau courante et l'alimentation. Les deux tiers s'accumulent dans les os, le reste dans les reins et divers organes dont le cerveau et les testicules où il peut être délétère.

Le rein est l'organe critique pour la toxicité chimique. Le seuil de toxicité chimique rénale est estimé à 70  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de poids corporel ou 16  $\mu\text{g}/\text{g}$  de rein (limite de 3  $\mu\text{g}/\text{g}$  de rein pour la protection des travailleurs).

#### ***1.2.1.4. Toxicité radiologique.***

La toxicité radiologique de l'uranium serait du même ordre de grandeur que celle de la toxicité chimique : elle l'emporte pour des enrichissements supérieurs à 6 %, la toxicité chimique étant sinon prépondérante.

Quel que soit son enrichissement, la radioactivité de l'uranium est toujours du type alpha de l'ordre de 4,5 MeV. Sa radio toxicité dépend donc de son activité massique et faiblement de sa composition. Elle est de l'ordre de 0,6  $\mu\text{Sv}/\text{Bq}$  (F) à 7  $\mu\text{Sv}/\text{Bq}$  (S) en inhalation, 0,05  $\mu\text{Sv}/\text{Bq}$  (F) à 0,008  $\mu\text{Sv}/\text{Bq}$  (S) en ingestion, les poumons et les os étant alors les organes critiques.

#### ***1.2.1.5. Normes.***

Il n'y a pas de consensus sur les normes ni la NOEL (dose sans effet nocif observé) de l'uranium, certains estimant que les effets délétères de la radioactivité peuvent exister quelle que soit la dose.

Conformément aux principes directeurs de la Commission internationale de protection radiologique (CIPR), les concentrations doivent être aussi faibles que possible compte tenu des considérations d'ordre économique et social, mais ne devraient jamais dépasser ces concentrations.

La CMA de l'uranium dans l'eau potable est fixée à 0,02 mg/l

#### ***1.2.1.6. Cycle du combustible et provenance des déchets nucléaires.***

L'uranium est un métal qui se présente sous une multitude d'associations minérales (uranates de calcium, de magnésium de sodium) ou d'oxydes intermédiaires entre le dioxyde  $UO_2$  et le sesquioxyde  $U_3O_8$ . Il constitue la matière première de base, comme source d'énergie nucléaire, pour la fabrication du combustible des centrales électronucléaires. L'uranium est un matériau hautement stratégique, car il peut être utilisé à des fins militaires de dissuasion [42-43].

Le cycle du combustible est la succession d'opérations de génie chimique utilisées pour la transformation de l'uranium et les éléments qui l'accompagnent présent dans le minerai, en éléments combustibles apte à être utilisé dans un réacteur nucléaire et même jusqu'à l'entreposage définitif comme déchets radioactifs (Figure I.12).

Parler de cycle c'est aussi évoquer la durée et le parcours, entre la mine et le réacteur nucléaire, pour la production de l'énergie obtenue sous forme électrique.

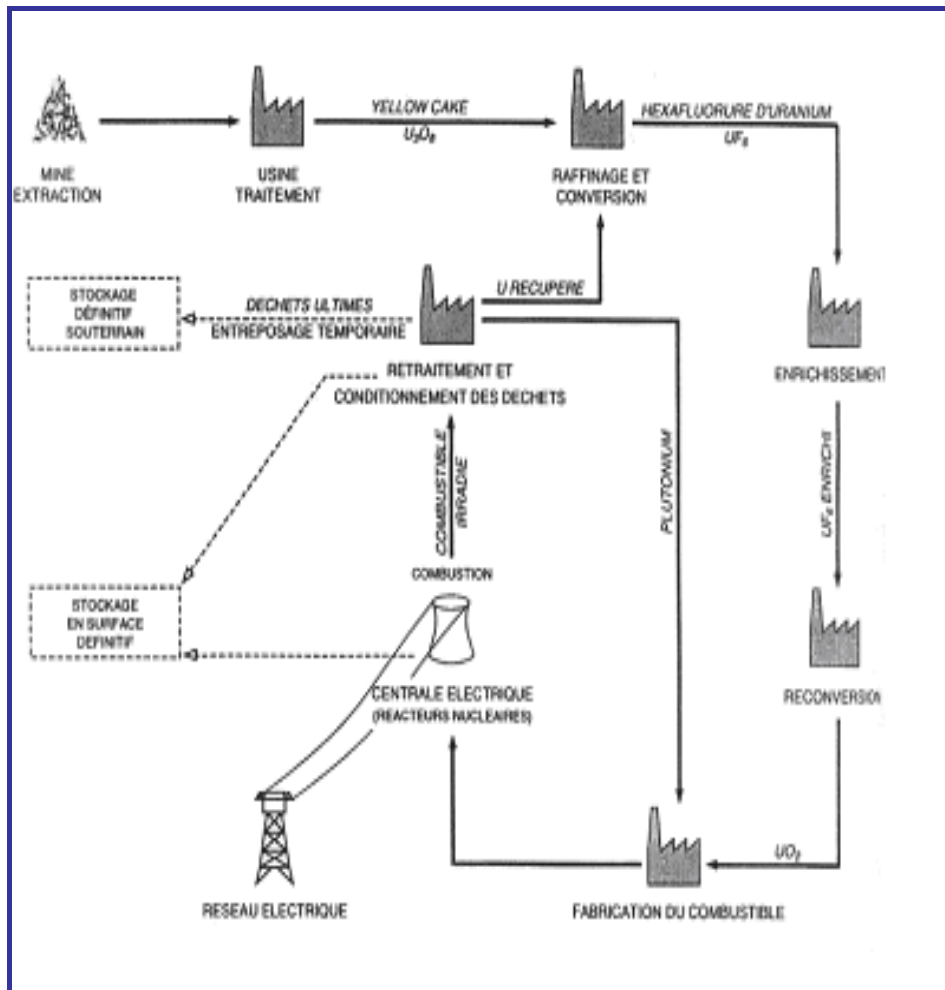


Fig. I.12. Cycle du combustible

Il s'agit donc en amont, du long processus qui va de la mine d'uranium jusqu'aux éléments combustibles à charger dans le cœur du réacteur à travers les procédés suivants : extraction et purification du minerai, enrichissement, conversion en oxyde et fabrication du combustible et en aval, après quelques années de « refroidissement » en piscine pour la réduction du niveau de radioactivité, le combustible est ensuite entreposé avant d'être retraité avant le stockage définitif comme déchets non recyclables.

La production de combustible nucléaire est constituée des étapes suivantes :

Le traitement du minerai d'uranium consiste en une série d'opérations qui a pour but de le séparer de la gangue à laquelle il est associé. L'objectif est de produire un concentré aussi pur que possible titrant au minimum 65 % en uranium appelés « yellow cake »

Le concentré d'uranium ainsi produit est impur et nécessite un traitement ultérieur afin d'éliminer les impuretés dissoutes, c'est l'étape de purification dont le but essentiel est de fabriquer un bioxyde d'uranium  $UO_2$  répondant aux spécifications de pureté nucléaire. L' $UO_2$  est le matériau combustible utilisé dans la plupart des réacteurs nucléaires, il est utilisé sous forme de pastilles d' $UO_2$  frittées contenues dans des tubes en Zircaloy ou en acier inox. Ces tubes ou crayons combustibles sont réunis sous forme d'assemblage avant d'être utilisés dans les réacteurs.

La purification des concentrés uranifères consiste en trois étapes principales et successives :

- une dissolution nitrique du concentré,
- une extraction par solvant,
- une précipitation du produit intermédiaire (Ammonium DiUranate ADU ou Ammonium Uranyl triCarbonate, AUC) qui servira à l'élaboration du dioxyde d'uranium  $UO_2$  : produit final de la purification.

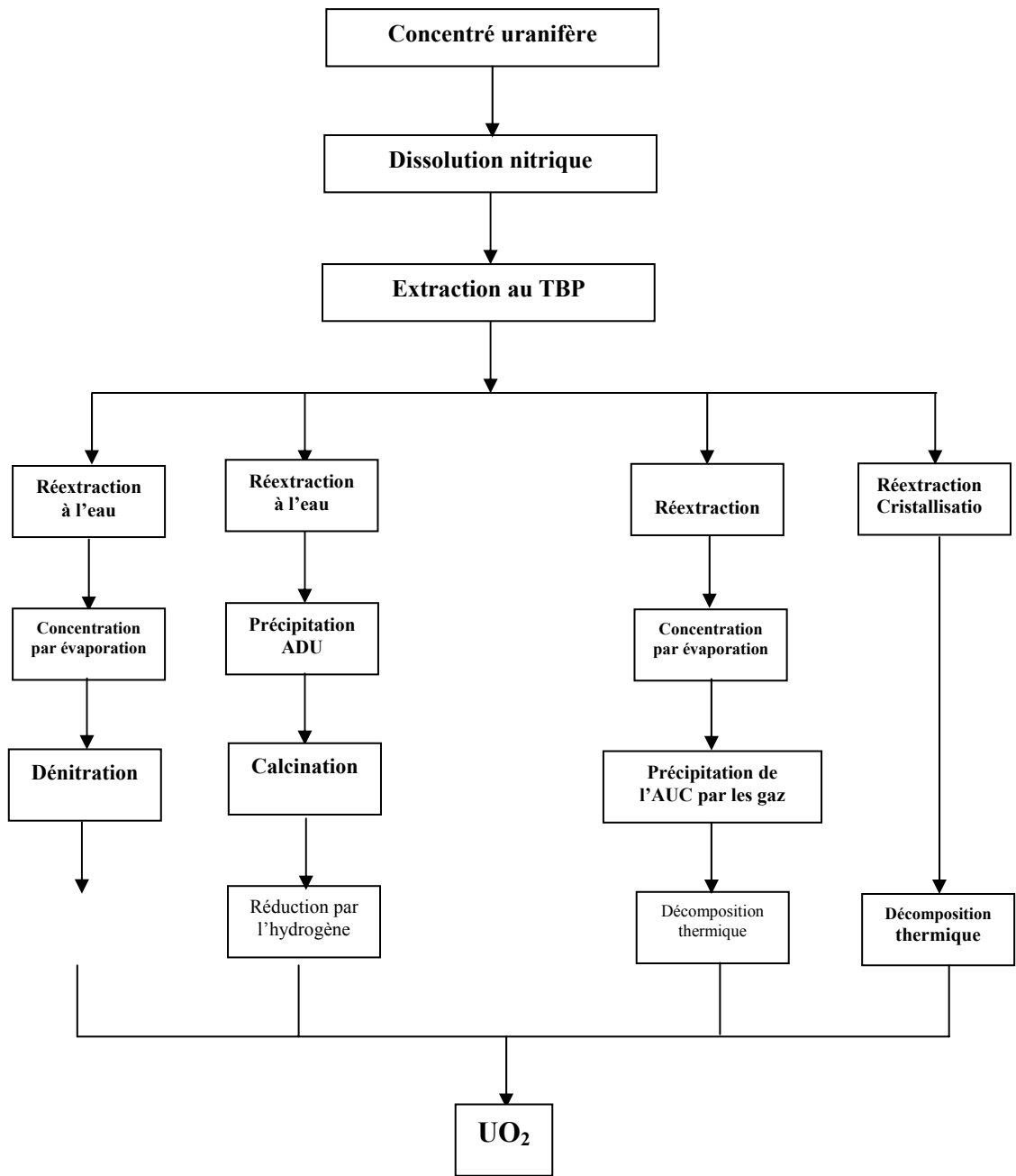


Fig. I.12. Différents procédés de purification de concentrés d'uranium

Des déchets sont produits tout au long de ce processus industriel, leur élimination ou leur stockage sont parties prenantes du cycle. Les déchets radioactifs proviennent des réacteurs et des centres d'opérations du cycle du combustible. Ces déchets sont de nature physico-chimique diverses: Ils apparaissent sous forme:

- de gaz (radon des mines, isotopes radioactifs de gaz rares du retraitement,...)
- de liquides (eau d'exhaure des mines, effluents des usines)
- ou solides (produits radifères des rejets des usines de concentration déchets conditionnés des réacteurs et du retraitement).

La gestion des déchets radioactifs requiert de véritables opérations industrielles : traitement physico chimiques, conditionnement, entreposage provisoire et stockage définitif.

### **I.2.2. Généralités sur le chrome.**

Le chrome existe à de haute concentration dans un bon nombre d'effluents où il est généré comme sous-produit dans différentes industries telles que la galvanoplastie, les peintures, les colorants, le tannage du cuir et l'industrie du papier, il est également utilisé dans les vieux appareils de refroidissement par circulation d'eau. Une surexposition du personnel à des doses élevées de chrome, particulièrement sous forme de poussière et de brouillard entraîne des irritations dermiques, des affections respiratoires pouvant dégénérer en cancer des poumons. Le chrome, spécifiquement dans son état d'oxydation (VI), est considéré comme très toxiques La CMA du chrome dans l'eau potable est fixée à 0,05 mg/l. Le chrome trivalent (la forme du chrome d'origine naturelle qui est la plus répandue) n'est pas considéré comme toxique. Toutefois, si le chrome est présent dans les eaux brutes, il peut s'oxyder pendant la chloration et se transformer en chlore hexavalent, ce qui rend son élimination à partir des solutions aqueuses un objectif primordial. Paradoxalement, le chrome à la valence (III) est reconnu comme élément essentiel à la santé humaine. [44].

La séparation et la récupération du chrome (VI) à partir des solutions aqueuses par extraction par solvant ou (extraction liquide-liquide) a fait l'objet de nombreuses études et les résultats de ces recherches sont rapportés dans [45-48]. En dépit de sa haute toxicité le chrome demeure largement utilisé dans les différentes industries précédemment citées et sa récupération en amont de son rejet vers la nature constitue un véritable défi. Divers procédés de traitement des effluents aqueux ont été examinés et l'adsorption émerge comme la technique la plus prometteuse [45-47]. Nous pouvons citer également les techniques membranaires qui peuvent être compétitive, mais pour de faibles concentrations,

### **I.2.3. Généralités sur le strontium.**

Le Strontium est présent dans la croûte terrestre à une concentration moyenne de 0.04% et est ainsi classé 15<sup>ème</sup> par ordre d'abondance, Il se trouve dans l'eau de mer à la concentration de  $8 \cdot 10^{-4}$  g/L où il occupe la 10<sup>ème</sup> place [49]. Les plus importantes sources naturelles de strontium sont les minéraux strontianite (carbonate de strontium,  $\text{SrCO}_3$ ) et la celestite (sulfate de strontium,  $\text{SrSO}_4$ ), ces deux minéraux sont d'une grande importance économique. Le carbonate de Strontium est de loin le plus important composé industriel de strontium. Sa principale utilisation réside dans la fabrication des verres absorbants pour les tubes cathodiques à rayons et il est également utilisé pour l'élimination du plomb à partir des solutions de sulfate de zinc dans le procédé d'électrolyse de zinc, comme matière première pour la production du strontium métal, dans l'électro-céramique et comme oxyde supraconducteurs [50-52].

L'ion Strontium est légèrement toxique, la toxicité de ses composés est intimement liée à la toxicité de l'anion du composé concerné. Le strontium possède une large variété d'utilisation dans l'industrie aussi bien que dans la recherche. Il est utilisé dans la production de certains matériaux optiques, il est à l'origine de la couleur rouge de la flamme des engins pyrotechnique. Le strontium est également utilisé comme constituant de l'élimination de l'oxygène dans les tubes à électrons et sert à produire les verres des tubes de téléviseurs couleur.

En plus des quatre isotopes naturels stables présents dans le sol, le strontium-90 est présent en surface dans les sols à travers le monde comme résultats de retombés de nuages due à des essais nucléaires atmosphériques. La concentration moyenne du strontium-90 en surface est d'environ 0.1 pico curie par gramme (pCu/g). Le transport du strontium dans la nature et l'environnement est fortement influencé par sa forme chimique, il est relativement mobile et peut migrer en profondeur et percoler à travers les différentes couches terrestres et dans les eaux profondes. Strontium adhère préférentiellement aux particules du sol, surtout dans les sols sablonneux dans une proportion de 15 fois supérieure à celle des eaux interstitielles et dans un rapport de 110 dans les argiles.

L'élimination des ions de Strontium à partir des solutions aqueuses a lieu traditionnellement selon les procédés suivants : précipitation chimique, échange ionique et les procédés membranaires ceux-ci sont coûteux et pas très efficace, particulièrement pour les faibles teneurs dans les eaux résiduaires [53-55]. Récemment l'adsorption s'est présentée comme une alternative économiquement intéressante et faisable pour l'élimination des métaux à l'état de trace à partir des effluents aqueux industriels [56-59]. Ce procédé est également dans le traitement et la purification des eaux industrielles par l'élimination de l'odeur, des colorants ou couleur et de la matière organique [60-62]. Cette technique est basée essentiellement sur l'utilisation du charbon actif, celui-ci possède une très grande affinité vis-à-vis des molécules organiques et contient des groupements fonctionnels oxygénés en surface ce qui le rend apte à adsorber les ions métalliques en solutions aqueuses. Le charbon actif manifeste d'intéressantes propriétés telles que la stabilité aux radiations, une grande surface spécifique et une haute pureté qui le rendent avantageux par rapport aux matériaux polymériques [63].

Beaucoup de chercheurs ont étudié l'adsorption des ions Sr(II) en solutions aqueuse et ont testé une grande variété d'adsorbants organique et inorganique, parmi ceux-ci la goethite [64], l'hématite [65], le dioxyde de manganèse [66], la bentonite [67], la kaolinite [64,68], la montmorillonite [69], silice colloïdale [64,69-70], les argiles minérales [71], les coquilles de pecan [72], le charbon actif issu de charbon de bois [73] et la vermiculite modifiée à la zirconite [74].

#### **I.2.4. Généralités sur le cadmium.**

Le cadmium est un métal bleuté, mou et malléable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Il ternit au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. Le cadmium appartient au sous-groupe IIb (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments [75].

Le cadmium est un élément naturel présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de 0.2 partie par million. Il se trouve associé généralement avec le Zn dans les minerais des carbonates et des sulfures. Il peut se constituer suite à une altération et une érosion des roches cadmifères et constituer également un produit de raffinage des autres métaux : Cu, Pb, Zn .

Le cadmium est très utilisé en électronique, sa haute résistance à la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie automobile, de l'aviation, de la construction navale, dans le domaine du bâtiment et des moyens de communications, etc... Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans les diverses industries: plastiques, céramique, peintures et textiles. Le Cd est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'autodécharge et sa récupération facile à partir des batteries usées.

Le cadmium entre dans la fabrication des accumulateurs au nickel-cadmium, dans le revêtement appliqué par électrodéposition sur d'autres métaux, comme le fer l'acier pour en améliorer l'apparence et les protéger contre la corrosion ainsi que dans la production des pigments jaunes et rouges.

Une exposition à de fortes concentrations de cadmium sous forme de poussières ou de fumées, même de courte durée, peut entraîner des troubles gastro-intestinaux (nausées,

vomissements, diarrhée) et dans les cas sévères, peuvent se compliquer d'une déshydratation grave de l'organisme. Cette exposition peut également provoquer des troubles pulmonaires graves [75].

La CMA du cadmium dans l'eau potable est fixée à 0,005 mg/l. Le cadmium étant un élément relativement rare dans la nature, il est extrêmement improbable qu'il puisse être présent dans l'eau potable d'une source naturelle. Toutefois, les composés du cadmium que l'on trouve dans des objets plaqués par galvanoplastie et les déchets galvanoplastiques peuvent être une source notable de pollution de l'eau. À part l'exposition professionnelle et l'inhalation de fumée de cigarette, la nourriture est la principale source d'absorption du cadmium.

### **I.3. DESCRIPTION DE L'ADSORPTION.**

#### **I.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surfaces internes des pores, accessible aux molécules de gaz [76].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelque secondes à quelques minutes) mais se prolonge sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz. L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par :

Ces forces mises en jeu se résument en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuant instantanés, ces forces (énergie) varient en  $1/r^6$ .
- (b) Forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en  $1/r^6$ .
- (c) Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en  $1/r^6$ .
- (d) Forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances ;

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

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaire ou ionique. La polarisation des molécules de gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plus tard.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption [77].

### **I.3.2. Adsorption chimique.**

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200kJ/mole (40kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- b) soit une liaison covalente ;

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamique pour l'interface gaz solide.

### **I.3.3. Isothermes d'adsorption.**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température  $T$ , de la pression de la vapeur  $p$  et de la nature du gaz et du solide.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression  $N_a = f(p) T$ , gaz, solide. Selon le couple adsorbat adsorbant étudié, l'allure de la courbe d'isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (Fig.I.13).

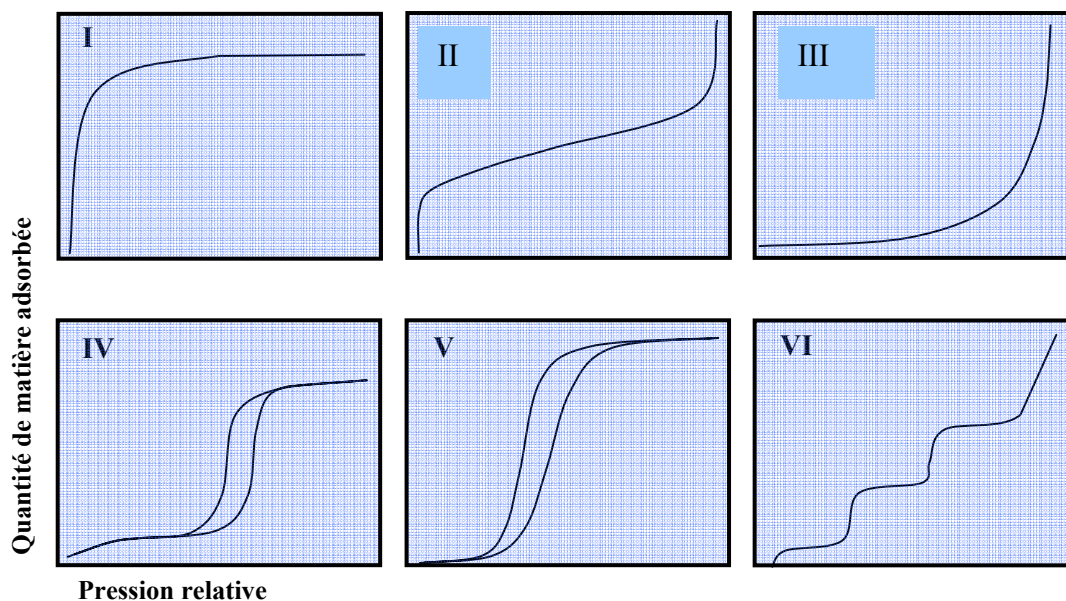


Fig. I.13. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC  
des isothermes d'adsorption [76-77].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolites.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat adsorbat relativement fortes. C'est le cas de

l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

#### **I.3.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption**

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Les plus communément utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leurs expressions mathématiques peuvent être linéarisées et permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

##### ***I.3.4.1. Modèle de Langmuir.***

Le modèle de Langmuir initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse [78], s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_0 b C_e}{1 + b.C_e} \quad (4)$$

La formule linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (5)$$

Où :

- x: quantité de métal adsorbée (mg)
- m: masse d'adsorbant (g)
- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en (mg/g),
- $Q_0$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) et
- b: constante relative à l'énergie d'adsorption. Elle est définie comme suit :

$$b = b_0 \exp \frac{-\Delta H_a}{R.T} \quad (6)$$

Où :

- $b_0$  : constante relative à l'énergie
- $\Delta H_a$  : énergie d'adsorption (KJ/mol).
- R : constante du gaz parfait (KJ/mol.K).
- T : température (K)

Dans le cas où le terme  $b.C_e$  est très inférieur à 1 (faible valeur de  $C_e$ ), l'équation de Langmuir se réduit à la relation linéaire  $q_e = b.Q_0.C_e$ .

$Q_0$  est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $b$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant: plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les paramètres de Langmuir sont utilisés pour prédire l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant au moyen du facteur de séparation adimensionnel,  $R_L$  cité par M. Dogan et al. [79] ainsi que d'autres auteurs [80-81] et représenté par l'expression:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (7)$$

#### ***1.3.4.2. Modèle de Freundlich.***

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C^n \quad (8)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (9)$$

où:

- $x$  : quantité de métal adsorbé (mg)
- $m$  : masse d'adsorbant (g)

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en (mg/g)
- $K_f$  : constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)
- $n$  : coefficient de Freundlich, représente l'intensité d'adsorption

$K_f$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

L'équation de Freundlich est une équation empirique à deux paramètres  $K_f$  et ( $n$ ). Elle tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés

#### ***1.3.4.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).***

L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) est plus générale que celle de Langmuir, car elle ne considère pas que la surface est homogène ou a potentiel d'adsorption constant [82]. L'équation de Dubinin–Radushkevich (D–R) s'écrit sous la forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (10)$$

où  $q_e$  est la quantité d'uranium(VI) adsorbé à l'équilibre,  $K_{DR}$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption,  $q_m$  est la capacité théorique de saturation, et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi exprimé par l'équation :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e), \quad (11)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J/ mol.K}$ ) et  $T$  est la température absolue en (K).

Les valeurs de  $q_m$  et  $K_{DR}$  sont déduites de la régression linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ . L'énergie moyenne d'adsorption ( $E_a$ ) selon le modèle de Dubinin–Radushkevich a été déterminée par l'expression:

$$E_a = 1/ (-2 K_{DR})^{-1/2} \quad (12)$$

## I.4. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION

Les modèles les plus employés pour décrire la cinétique de l'adsorption sur les matériaux microporeux sont les modèles du pseudo premier ordre, du pseudo deuxième ordre, de diffusion intra particule et d'Elovich.

### *1.4.1. Le modèle du pseudo premier ordre:*

La première approche d'analyse cinétique de l'adsorption est le modèle du pseudo premier représenté par l'équation de Lagergren [83] :

$$dq_t/dt = k_{1ads}(q_e - q_t) \quad (13)$$

où  $k_{1ads}$  est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre,  $q_e$  dénote la capacité d'adsorption à l'équilibre. Après intégration et utilisation des conditions initiales  $q_t=0$  à  $t=0$   $q_t=q_e$  à  $t=t_e$  l'équation (13) devient:

$$\log [q_e - q_t] = \log q_e - \frac{K_{1ads}}{2,3} t \quad (14)$$

La constante de vitesse  $K_{1ads}$  est déduite de la pente de la droite représentant  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps.

### *1.4.2. Le modèle du pseudo second ordre :*

La cinétique de l'adsorption est également simulée par le modèle du pseudo deuxième ordre et s'exprime par l'équation différentielle suivante:

$$dq_t/dt = k_{2ads}(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

où  $k_{2ads}$  est la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre après intégration de l'équation (15) et passant aux conditions initiales nous obtenons:

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_{2ads} t \quad (16)$$

L'équation (16) peut être représentée d'une manière similaire:

$$t/q_t = 1/k_{2ads} q_e^2 + t/q_e \quad (17)$$

Cette équation peut être réarrangée sous la forme:

$$t/q_t = 1/k_{2ads} q_e^2 + t/q_e = 1/q_e + 1/h \quad (18)$$

où  $h = k_{2ads} q_e^2$  représente le paramètre de la vitesse initiale d'adsorption.

La constante vitesse de réaction notée  $K_2$  (g/mg.min) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

#### ***1.4.1.3. Modèle de diffusion intra particule.***

Le modèle de diffusion intra particule s'exprime de manière non linéaire et condensée sous la forme:

$$Y_{id} = k_{id} (t)^a \quad (19)$$

Après linéarisation, cette équation est réarrangée comme:

$$\text{Log } Y_{id} = \log k_{id} + a \log t \quad (20)$$

où,  $Y_{id}$  est le rendement d'adsorption,  $a$  est le gradient de linéarisation et représente le mécanisme d'adsorption,  $k_{id}$  est la constante de vitesse du modèle de diffusion intra particule ( $\text{min}^{-1}$ ) et peut être définie comme un facteur de vitesse.

#### ***1.4.1.4. Modèle d'Elovich.***

Le modèle d'Elovich est exprimé sous forme différentielle par l'expression [84-85]:

$$dq_t/dt = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (21)$$

où :

$\alpha$  vitesse d'adsorption initiale (mg/g.min),  $\beta$  constante de désorption (g/mg)

Après intégration et applications des conditions aux limites,  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q_t$  à  $t$ , l'équation (26) aura la forme :

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t) \quad (22)$$

La représentation graphique de  $q_t$  en fonction de  $\ln(t)$  après régression linéaire donnera comme pente  $1/\beta$  et comme ordonné à l'origine  $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ .

### **I.5. DIFFUSION ET TRANSFERT DE MATIERE**

#### **I.5.1. Etude du transfert de masse.**

L'adsorption dans des particules en suspension implique une résistance au transfert de masse à la surface de ces particules qui peut contrôler le phénomène d'adsorption. Plusieurs paramètres influent sur ce transfert : géométrie du réacteur, vitesse d'agitation et densité. Les variables physiques incluent la densité du liquide, la viscosité et la diffusivité moléculaire du soluté. La distribution en taille, forme et la densité des particules sont d'importants facteurs. L'adsorption des colorants sur chitosan (carapace de crevette) est assumée de se produire selon 3 étapes :

(I) Transfert de masse du soluté dans la solution vers la surface des particules,

(II) Diffusion intra particule dans les pores,

(III) Adsorption sur les sites internes.

Le coefficient externe de transfert de masse peut être évalué en supposant que l'étape III est principalement la dominante. McKay et al. [86] ont proposé un modèle de transfert de masse représenté par l'équation suivante:

$$\ln[C_t/C_0 - 1/(1+mk)] = \ln(mk/(1+mk) - (1+mk)/mk) \beta_L S_s t \quad (23)$$

Où  $C_0$  and  $C_t$  (mg /L) sont respectivement la concentration initiale et celle à l'instant  $t$ ,  $k$  (L/g) est une constante obtenue comme étant le produit des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$ ,  $m$  (g/L) and  $S_s$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) sont respectivement la masse et la surface externe des particules d'adsorbant par unité de volume de particule libre de suspension et  $\beta_L$  (cm/s) est le coefficient de transfert de masse. Les valeurs de  $m$  et  $S_s$  sont calculées par les expressions (24) et (25).

$$m = W/V \quad (24)$$

$$S_s = 6m/(1-\varepsilon_p)d_p\rho_p \quad (25)$$

où  $W$  (g) est la masse d'adsorbant,  $V$  (L) est le volume des solutions,  $d_p$  (cm) diamètre des particules,  $\rho_p$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) est la densité de l'adsorbant et  $\varepsilon_p$  (%) est la porosité du matériau.

### **I.5.2. Détermination des coefficients effectifs de diffusion intra granulaire.**

Le modèle de la diffusion intra particule est également très utilisé pour d'écrire l'adsorption des molécules dans les micropores des matériaux [87-88], il permet également d'accéder aux coefficients de diffusion.

Ce modèle suppose que la diffusion à l'intérieur du film est négligeable et que la diffusion intra particule est l'étape dominante de la diffusion ce qui est vraie pour les solutions idéales. Le modèle intra particule découle de la seconde loi de Fick, il suppose que le

coefficient de diffusion D est constant, que la quantité de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est relativement petite par rapport à la quantité totale de l'adsorbat présent dans la solution et enfin que les grains de l'adsorbant sont sphériques de rayon r.

L'expression mathématique de ce modèle est :

$$q_t = K_p t^{1/2} + C_p \quad (26)$$

Où  $k_p$  (mg /g mn<sup>1/2</sup>) est la constante de vitesse de la diffusion intra granulaire, elle est reliée à la diffusion intra granulaire par la relation :

$$k_p = \frac{6q_e}{r} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (27)$$

Quand une particule d'adsorbant est mise en contact avec une solution, il se forme une pellicule de liquide autour de la particule appelée film.

Le chemin parcouru par les molécules d'adsorbat pour atteindre les micropores du matériau peut être schématisé de la manière suivante :

1. Passage des molécules de l'adsorbat de la solution vers le film,
2. Passage des molécules de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant.
3. Sorption des molécules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

La cinétique de diffusion dépend donc principalement :

- des caractéristiques de l'adsorbant,
- des dimensions des molécules présentes en solution,
- de la taille des pores de l'adsorbant.

La représentation schématique de la Fig.I.14 illustre les profils de concentration d'un soluté au temps initial ( $t = 0$ ), à l'instant  $t$  et à l'équilibre ( $t = \infty$ ). D'après le modèle du film de Nernst, chaque particule solide est entourée d'une couche diffusionnelle d'épaisseur  $\delta$  en

écoulement laminaire, en régime permanent. Le transfert se fait alors par diffusion moléculaire. Les concentrations indicées «i» correspondent à celles de l'interface solution/grain.

A l'instant  $t$ ,  $C_{gi}$  et  $C_g$  sont respectivement les concentrations du soluté au centre et à la périphérie d'une particule donnée ;  $C_{Li}$ , la concentration du soluté à l'interface, côté liquide et  $C_L$ , la concentration de la solution hors de la couche de Nernst ;  $C_{g\infty}$  et  $C_{l\infty}$  sont les concentrations, à  $t = \infty$ , en soluté respectivement dans le grain et la solution.

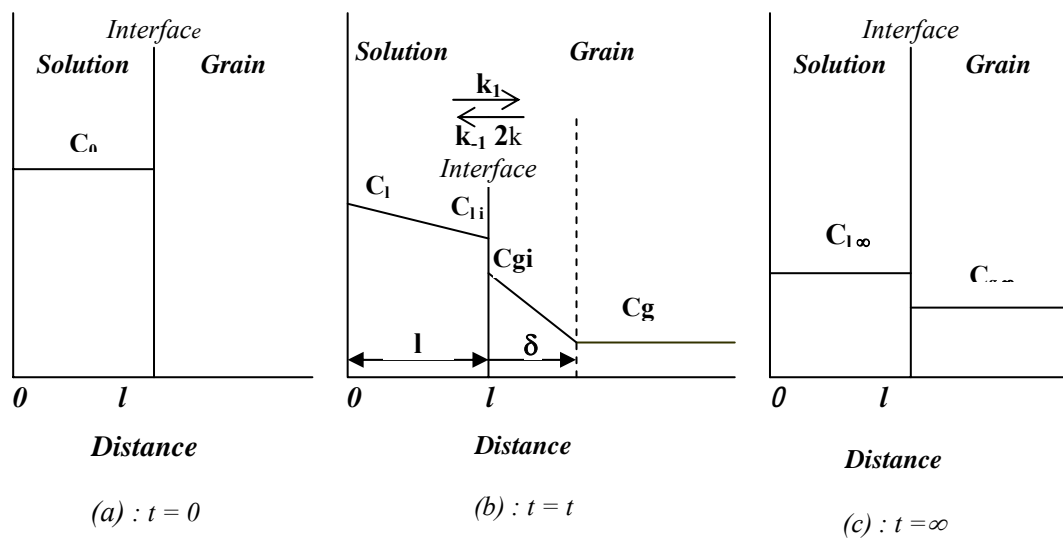


Fig. I.14. Représentation schématique des profils de concentration durant la diffusion

A l'état stationnaire, le flux (quantité de soluté entrant dans un grain de matériau par unité de temps) est donné par les équations suivantes :

$$\vec{J} = -AD \text{ grad}C \quad (28)$$

La Première loi de Fick considère que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration et exprimé par:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (29)$$

Où:

J: flux de diffusion en (mol / m<sup>2</sup>.s)

D: constante appelée coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>/s)

La Seconde loi de Fick se présente sous forme d'une équation différentielle partielle de deuxième ordre :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (30)$$

Où :

D : le coefficient de diffusion

t : le temps.

C : concentration du soluté

Dans le but d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier les étapes contrôlant la vitesse globale d'élimination des ions métalliques considérés dans le procédé d'adsorption. Boyd et al. [89] ont développé l'équation suivante:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \cdot n^2 \pi^2 \cdot t}{r_0^2}\right) \quad (31)$$

Ou

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (32)$$

$$B = D_i \pi^2 / r_0^2 \quad (33)$$

Où F est la fraction de l'équilibre atteinte au temps t, B est la constante de temps, D<sub>i</sub> est le coefficient de diffusion effective des ions dans l'adsorbant, r<sub>0</sub> est le rayon des particules d'adsorbant considéré comme sphérique et n est un entier.

La représentation graphique de  $\ln [1-F(t)^2]$  en fonction du temps  $t$  et après régression linéaire donnera comme tangente l'expression  $D_i\pi^2/r_0^2$ . Le coefficient de diffusion sera calculé alors à partir de cette expression.

### ***1.5.2.1. Energie et entropie d'activation de la diffusion.***

L'énergie d'activation  $E_{ads}$  et l'entropie d'activation de la diffusion  $\Delta S^*$  et la constante preexponentielle  $D_0$  sont calculées au moyen des équations suivantes qui découlent de la loi d'Arrhenius:

$$D_i = D_0 \exp\left(\frac{-E_{ads}}{RT}\right) \quad (34)$$

La régression linéaire de  $\log D_i$  en fonction de  $1/T$  après linéarisation permet la détermination de  $D_0$  et  $E_{ads}$  à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine.

$$D_0 = \left(\frac{2.72 d^2 kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (35)$$

Où  $d$  est le diamètre moyen des particules,  $R$  est la constante des gaz parfait,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $h$  est la constante de Planck.

## **1.6. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES**

Les paramètres thermodynamiques concernant le procédé d'adsorption des ions métalliques sur les matériaux poreux étudiés ont été calculés par l'équation suivante:

$$\ln K_D = \Delta S_{ads}^0/R - \Delta H_{ads}^0/RT \quad (36)$$

où  $K_D$  est le coefficient de distribution (ml/g),  $\Delta S_{ads}^0$  est l'entropie standard (J/ mol.K),  $\Delta H_{ads}^0$

est l'enthalpie standard (kJ/mol), T est la température absolue (K) et R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

Les valeurs des énergies libres de Gibbs  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  (kJ/mol) ont été déterminées à partir de l'équation:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (37)$$

## I.7. CONCLUSION

La description et les propriétés de surface des matériaux poreux à savoir les charbons actifs, les argiles et les zéolithes mettent en évidence leur complexité et leur très grande diversité. Les modifications, l'état de surface et les impuretés occluses sont susceptibles d'influencer leurs propriétés. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions).

Les ions métalliques considérés dans ce présent travail sont l'uranium (VI), le chrome (VI), le strontium (II) et le cadmium (II). La description détaillée de leur toxicité et dangerosité pour l'être humain et l'environnement a été évoquée. De ce fait, l'adsorption et la récupération de ces éléments par les charbons actifs, les argiles et les zéolithes à partir de solutions polluantes est justifiée et nécessaire.

## I.8. Références bibliographiques

- [1] **A. Mellah, S. Chegrouche, and M. Barkat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 15, 296(2) (2006) 434-441.**
- [2] N. Lu and C.F.V. Mason, Sorption-desorption behaviour of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Applied Geochemistry*. 16(14) (2001) 1653-1662.
- [3] G.J. Alaerts, V. Jitjaturant, P. Kelderman, Use of coconut shell based activated carbon for chromium(VI) removal. *Water. Sci. Technol.* 21, (1989) 1701-1704.
- [4] K.T. Park, V.K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, Removal of chromium (VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste material, *The environmentalist*, 19 (1999) 129-136
- [5] C.P. Huang, M.H. Wu, The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*. 11 (1977) 673-679.
- [6] Kirk-Othmer, *Encyclopaedia of chemical technology*, Ed. Wiley, New York, 1995.
- [7] D.C. Sharma, C.F. Forster, A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresour. Technol.* 47 (1994) 257-264.
- [8] D.C. Sharma, C.F. Forster, Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water. Res.* 27 (1993) 1201-1208.
- [9] V.K.Singh, P.N. Tiwari, Removal and recovery of chromium(VI) from industrial waste water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69 (1997) 376-382.
- [10] A. Silem, A. Boualia, R. Kada, A Mellah.. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon : batch-contact time study and linear driving force models., *The Can. J. of Chem. Eng.* 70 (1992) 491- 498.
- [11] A. Mellah, A. Silem, A. Boualia, R. Kada, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon : equilibrium study, *Chem. Eng. Proc.* 3, (1992) 191- 194.
- [12] C.P. Huang, D.W. Blankenship, The removal of mercury (II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Research*. 18(1), (1984) 37-46.
- [13] M.A. Ferro-Garcia, J.Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, Removal of lead from water by activated carbons. *Carbon.*, 28 (1990) 545-552.

- [14] S. Chegrouche, A. Mellah, R.Saidj, Adsorption de certains éléments de transitions contenus dans les résidus de Ghazaouet ( Algérie) sur charbon actif. Colloque Franco-Libanais sur les Sciences des Matériaux. Beyrouth, Liban, 9-12 octobre 1996.
- [15] A. Decarreau (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8-21, Paris, 1990.
- [16] B. Velde, "Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [17] A. Baron, A. Bernard, F.X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, R. Struillou et I. Voïnovitch, "L'analyse minéralogique des sols argileux", Ed. Eyrolles, p. 50, Paris, 1971.
- [18] J.S. Wahlberg, J.H. Baker, R.W. Verms, R.S. Dewar. Exchange adsorption of strontium on clays minerals. USGS Bulletin 1140-C. Eryops Books, Texas, USA, 1965.
- [19] Wu F.C Juang, R.L Tseng Environ. Technol. 32 (15) (1997), 525
- [20] S. Ozcan and A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. J. of Colloid. Inter. Scien. 276 (2004) 39-46.
- [21] A. Boualia, A. Mellah, T.T. Aissaoui, K. Menacer, and A. Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial phosphoric acid onto bentonite batch-contact time an kinetic study. Appl.Clay.Sci. 7(6) (1993)431-445.
- [22] S. Chegrouche, A. Mellah, S.Telmoune, Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. Water Research. 31(7) (1997) 1733-1737.
- [23] A. Mellah, S. Chegrouche, Removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Water Research. 31(3) (1997) 621-629.
- [24] CH. Baerlocher ,W.M.Meier, D.H.Olson, Atlas of Zeolite Framework Types 5th revised Edition, Elsevier, 2001.
- [25] E.M. Flanigen in proceedings 5th Inter .Conf. Zeolithe, C. Rees(Ed), Naples,Italy,june 2-6, p.780(1982)
- [26] S.T. Wilson, B.M. Lok et E.M. Flanigen, Application: EP43562, 1982.
- [27] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan et E. M. Flanigen, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, Journal of the American Chemical Society 1984, 106, 6092-6093.
- [28] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Aluminophosphate molecular Sieves and the Periodic Table, Studies in Surface Science and Catalysis 1986

- [29] D.W. Breck, *J. Chem. Education* 41(12), 678, (1964)
- [30] E. Bruce E. Leach, *Applied industrial catalysis*, Academic Press Inc, New York, 1984
- [31] K. Fischer, and V. Schramm, "Crystal structure of gismondite, a detailed refinement", *Adv. Chem. Ser.*, 101, 250-258 (1971)
- [32] T.S.R. Prasad Rao, R.B. Borade, A.B. Halgori, *Chem. Express*, 1(12) (1986).
- [33] T.W. Chd. Cynthia, G.H. Kuehl, R.M. Lago, C.D. Chang, *J. Catal.*, 93 (2) (1985) 451
- [34] R.N. Meshram, *J. Chem. Tech. Biot.*, 37(2), 111 (1987).
- [35] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondorat, *J. Mol. Catal.*; 37(1) (1986) 107
- [36] B.A. Dadachev, S.E. Mamedov, *Neftkimya*, 20 (1980) 655.
- [37] N.F. Chelishchev, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use.* International Committee on Natural Zeolites, Ed. D.W. Ming., A. Mumpton, New York, 1995
- [38] R.M. Barrer, *Syntheses and reactions of mordenite*, *Journal of the Chemical Society, Abstracts* 1948, 2158-2163.
- [39] H. Upadek, B. Kottwitz, B. Scherck, *Tenside Surfact. Det.*, 33 (1996) 385
- [40] A. Dyer, *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, 1988.
- [41] L. Kathren Ronald; K. Burklin Richard, *Acute Chemical Toxicity of Uranium Health Physics*, 94(2) (2008) 170-179
- [42] C. Valsardieu, *Regards sur l'uranium tome 1*, editions ASKA, 1995.
- [43] R. Turlay, *Les déchets nucléaires, un dossier scientifique*, éditions de physique, 1997.
- [44] S.B. Lalvani, T. Wiltowski, A. Hubner, A. Weston, N. Mandich, *Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent*, *Carbon*, 36(7-8), (1998) 1219-1226.
- [45] M.A. Gashari, A. Al-Yobi., *Sep. Sci. Technol.* 25, (1990) 903-912.
- [46] E. Salazar, M.I. Ortiz, A.M. Urriaga, J.A. Irabien., *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, (1992) 1516-1527.

- [47] J. Ruffo, A. Miret, J.L. Cortina, A. Sastre, in N. Piccini, R. Delonzenzo, (Eds),. Proceedings of the European Meeting of Chemical Industry and environment, Cerdana, (1996) 479-489.
- [48] T.C. Huang, C.C. Huang, D.H. Chen, Thermodynamic equilibria of the extraction of chromium (VI) with tri-n-octylphosphine oxide from aqueous solutions. *Solvent.Extr.Ion.Exch.* 15(5) (1997) 837-862.
- [49] S.G. Ruis, M. Maladovan, G. Fortunato, S. Wunderli and J. Ignacio. Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta*, 590 (1) (2007) 55-66.
- [50] O. Roskill. The economics of strontium. 6th Ed, Roskill Information Service Ltd , London, 1992.
- [51] F. Habashi. Handbook of extractive metallurgy. Ed. Wiley-Vch, Germany, vol IV, 1997.
- [52] A.M. Puziy, N.T. Kartel, L.N. Bortun, V.V. Strelko. Adsorbent for strontium adsorption from water solutions . Ukrainian patent 12352, 1996.
- [53] J.E Roane, T.A Devol, J. D. Leyba and R.A Fjeld. *Journal of Environmental Radioactivity*, 66 (3) (2003) 227-245.
- [54] N.M Kocherginsky, Y.K. Zhang and J.W. Stucki. D<sub>2</sub>EHPA based strontium removal from strongly alkaline nuclear waste. *Desalination*, 44(1-3) (2002) 267-272.
- [55] A.R. Shawabkeh, A.D. Rockstaw and Ron K. Bhada. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon*, 40 (5) 781-786.
- [56] T.C. Huang, C.C. Huang, D.H.Chen. Thermodynamic equilibria of the extraction of chromium (VI) with tri-n-octylphosphine oxide from aqueous solutions. *Solvent.Extr.Ion.Exch.* 15(5) (1997) 837-862.
- [57] T. Iwaida, S. Nagasaki and S. Tanaka. Sorption Behavior of strontium onto C-S-H (calcium Silicate Hydrate phases). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132 (2001) 901
- [58] D. Nibou, S. Amokrane, A. Azzouz, B. Abbad, Procédé de valorisation comme matériaux catalytique d'une bentonite algérienne ayant servi au traitement d'effluents aqueux. Patent N°94 00 20, INAPI (Algiers), march 1994
- [59] D.Nibou, A.Azzouz, E.Dumitriu et V.Bilba, Etude comparative sur l'effet de l'introduction de l'ion uranyle et de cations multivalents divers dans la faujasite Y et une bentonite algérienne, *Rev. Roum. Chim.*, , 39(9) (1994) 1099-1108.

- [60] A.Silem, A.Boualia, R.Kada, A.Mellah. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: batch contact time study and linear driving force models. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 70 (3) (1992) 491-498.
- [61] A. Mellah, A.Silem, A.Boualia, A.Kada, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: equilibrium study. *Chemical Engineering and Processing*. 31 (3) (1992) 191-194.
- [62] A. Mellah, S. Chegrouche, L. Setti. Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter-aids. *Inter. J. Min. Proc.* 41 (1994) 295-303.
- [63] W.A. Abbasi, M. Streat. Adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon. *Separation Science and Technology*. 29(9) (1994) 1217-1230.
- [64] N. Sahai., S.A. Carroll, S. Roberts, P.A. O'Day. X-ray adsorption spectroscopy of strontium (II) coordination : II. Sorption and precipitation at kaolinite, amorphous silica and goethite surfaces. *Journal of . Colloid and Interface Science*. 222(2) (2000) 198-212.
- [65] O.N. Karasyova, L.I. Ivanova, L.Z. Lakshtanov, L. Lövgren.. Strontium sorption on hematite at elevated temperatures. *J. Col. Inter. Sci.* 220(2) (1999) 419-428.
- [66] S.M. Hasany, M.H. Chandhary. Adsorption studies of strontium on manganese dioxide from aqueous solutions. *Inter. J. Appl. Rad. Iso.* 32(12) (1981) 899-904.
- [67] T.J. Liang, C.N. Hsu, D.C. Liou. Modified Freundlich sorption of cesium and strontium on Wyoming bentonite. *Appl. Rad. Iso.* 44(9) (1993) 1205-1208.
- [68] C.H. Jeong. Mineralogical and hydrochemical effects on adsorption removal of Cs-137 and Sr-90 by kaolinite. *J. Env. Sci. Health A. Toxicol.Hazard. Subst.Envirn.Eng.* 36(6) (2001) 1089-1099.
- [69] C.A. Papachristodoulou, P.A. Assimakopoulos, N.H.J. Gangas. Strontium adsorption properties of aluminium-pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups. *Journal of Colloid and Interface Science*. 245(1) (2002) 32-39.
- [70] N. Lu, C.F.V. Mason, Sorption-desorption behaviour of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Appl. Geochem.* 16(14) (2001) 1653-1662.
- [71] Thomas Cole, Giovanni Bidoglio, Magdalini Soupioni, Mark O'Vorman and Neil Gibson. Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay, 64 (3) (2000) 385-396.
- [72] R.A. Shawabkeh, D.A. Rockstraw, R.K. Bhada. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon*. 40(5) (2002) 781-786.

- [73] R. Qadeer, J. Hanif, M.Saleem, M. Afzal. Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions. *Coll. Czech. Chem. Com.* 57(10) (1992) 2065-2072.
- [74] M.V. Siviah, S.S.Kumar, K.A. Venkatesan, P.Sasidhar, R.M.Krishna, Sorption of strontium on zirconia modified vermiculite. *J. Nucl. Radio. Sci.* 5(2) (2004) 33-36.
- [75] A. Benmessaoud, mémoire de magister, USTHB, 2009
- [76] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC). *Pure Appl.Chem.*, 57, 603, 1985.
- [77] G.D. Halsey. Plane monolayer adsorption with area changes. *J. Colloid Inter. Sci.* 21, 358, (1966).
- [78] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [79] A.D. Souza, P.S. Pina, V.A. Leao, C.A. Silva and P.F. Siqueira. The leaching kinetics of a zinc sulphite concentrate in acid ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 89 (1-2) (2007) 72-81.
- [80] M. Dogan and M. Alkan. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *Journal of colloid and Interface Science*, 267 (1) (2003) 32-41.
- [81] F.A. Abu Al-Rub, M. Kandah, N. Al-Dabaybeh, *Eng. Life. Sci.* 2 (2002) 111-116.
- [82] D.O. Cooney. Adsorption design for wastewater treatment. Ed. CRC Press-Lewis Publishers Boca Raton, 1998.
- [83] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 24, (1898)1-39.
- [84] Sh Chien and WR Clayton (1980) Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils *Soil.Sci.Soc.Am.J.* 44, 265-268.
- [85] DL Sparks, Kinetics of reaction in pure and mixed systems in soil physical chemistry. CRC Press Boca Raton, (1986).
- [86] G. Mc kay, S.J. Allen, I.F. Mc Convey, M.S. Otterburn. Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles. *J. Col. Inter. Sci.* 80 (1981) 323-339.

- [87] S.K. Srivastava, R.Tyagi, N.Pant, Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*. 23, (1989)1161-1165.
- [88] W.J. Weber, J.M.Asce.Jr, J.C.Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 89, (1963) 31-59.
- [89] G.E. Boyd, A.E. Adamson, L.S. Meyers. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2836-2848.

## **II.1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE**

Les matériaux zéolite NaP1 ainsi que la bentonite algérienne ont été caractérisés et identifiés par différentes techniques :

### ***II.1.1. Diffraction des rayons X.***

L'analyse a été effectuée sur un appareil de diffraction des rayons X de type BRUKER AXS D8 Advance.

Les différentes phases obtenues ont été identifiées par diffraction des rayons X sur poudre, l'échantillon étant placé dans un tube de Lindemann de 0,3 mm de diamètre. Les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre STOE STADI-P utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Ce dernier est équipé d'un détecteur linéaire court (PSD : Position Sensitive Detector, entre  $5^\circ$  et  $60^\circ$  en  $2\theta$ ). A l'aide du programme Philips APD 1700, le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données.

### **II.1.2. Microscope électronique à balayage.**

Tous les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30 FEG.

### **II.1.3. Analyse thermogravimétrique (TG) et différentielle (ATD).**

Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur SETARAM-LABSYS entre 20 et  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon, à partir d'une masse d'échantillon de l'ordre de 20 mg et avec une vitesse de montée en température de  $15^\circ\text{C}$  par minute.

### **II.1.4. Spectroscopie infrarouge .**

Les spectres d'adsorption infrarouge ont été enregistrés entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type NICOLET 380.

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles dans du bromure de potassium (KBr) afin de les rendre visibles à la lumière.

#### **II.1.5. Analyse par adsorption de molécules d'azote.**

Les échantillons ont été analysés par adsorption d'azote sur un appareil de type MICROMERITICS ASAP 2010 afin de déterminer la surface spécifique, le volume microporeux ainsi que le diamètre moyen des pores. L'échantillon est dégazé à 150°C pendant 8 heures. L'échantillon dégazé est amené à la température de 340 °C sous pression.

#### **II.1.6. Analyse chimique.**

La composition de la zéolithe synthétisée et celle de l'argile a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type PHILIPS MAGIX pro spectromètre. L'échantillon est compacté à l'aide d'une presse HERZOG et l'analyse élémentaire est faite sur la pastille ainsi obtenue.

La composition a aussi été déterminée par EDS en utilisant le même appareil de microscopie électronique à balayage (PHILIPS ESEM XL 30 FEG).

## **II.2. APPLICATION DES MATERIAUX DANS L'ETUDE DE L'ADSORPTION DES IONS METALLIQUES.**

### **II.2.1. Cas de l'adsorption de l'ion uranyle sur charbon actif.**

Les solutions mères d'uranium (VI) ont été préparées par dissolution du nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) dans de l'eau distillée aux concentrations désirées. Les échantillons de charbon actif ont été immergés avec agitation dans 50 ml d'eau distillée pendant 180 min pour l'élimination de l'air piégé dans les pores [1-2]. Tous les autres réactifs utilisés sont de grade analytique.

### ***II.2.1.1. Expériences d'adsorption en batch***

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch dans des béchers à agitation mécanique contenant 100 ml d'uranium(VI) à 100 mg/L et en présence de différentes quantités de charbon actif entre 0.05 à 0.1 g. Les récipients sont ensuite introduits dans des bains thermostats aux températures étudiées. La pulpe est mélangée à une vitesse d'agitation constante de 200 tr/mn, car c'est la vitesse de rotation optimale au-delà de laquelle l'agitation est sans effet sur l'adsorption [2-3].

Après agitation et à des temps prédéterminés le charbon actif est séparé du surnageant. Des échantillons (2 ml) sont pris et leurs concentrations analysées. L'expérience d'adsorption dure 240 min par batch au cours desquelles les valeurs du pH sont mesurées à l'aide d'un pH mètre digital Taccussel. La quantité d'uranium adsorbée est calculée par la différence entre les concentrations initiales et finales d'uranium en solution aqueuse déterminée par un spectrophotomètre UV visible Model PYE-UNICAM.

Le pourcentage d'adsorption (%) et le coefficient de distribution  $K_D$  (ml/g) ont été calculés par les expressions suivantes:

$$(\%) \text{ Adsorption} = 100 \times [(C_0 - C_f) / C_0] \quad (38)$$

$$K_D = m_{\text{ads}} V / m_{\text{sol}} W \quad (39)$$

Où  $C_0$  et  $C_f$  sont les concentrations initiale et finale du métal en solution (mg/L),  $m_{\text{ads}}$  et  $m_{\text{sol}}$  sont les quantités du métal dans l'adsorbant et dans la solution (mg),  $V$  est le volume de la solution (ml) et  $W$  est la masse d'adsorbant (g).

La quantité de métal ion adsorbé à l'instant  $t$ ,  $q_t$ , est calculé en utilisant l'équation du bilan massique :

$$q_t = (C_0 - C_t) V / W \quad (40)$$

A l'équilibre,  $C_t = C_e$ ,  $q_t = q_e$ , et la quantité d'ion métal adsorbé à l'équilibre,  $q_e$ , est calculée par l'équation (40).

Toutes les expériences d'adsorption ont été dupliquées et l'erreur absolue entre deux valeurs est inférieure à 5%.

## **II.2.2. Cas de l'adsorption de l'ion uranyle sur bentonite algérienne.**

### ***II.2.2.1. Expériences d'adsorption en batch.***

Des expériences en batch utilisant différentes quantités de bentonite ont été réalisées pour étudier l'influence des paramètres (temps d'agitation, pH de la solution, concentration initiale et la température) sur l'adsorption d'uranium. Le procédé en batch a été choisi en raison de sa simplicité et de sa fiabilité. Des échantillons d'uranium ont été préparés par dissolution d'une quantité déterminée de nitrate d'uranyle hexahydraté  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans de l'eau bi distillée pour la préparation de la gamme de concentration initiale désirée (25 à 150 mg/L).

Des aliquotes de 100 ml de solution d'uranium (VI) à concentration initiale fixée ont été prises dans des fioles coniques de 250 ml. Une quantité préalablement pesée de bentonite a été introduite et les flacons ont été maintenus à température contrôlée dans un bain thermostaté. Le mélange solution aqueuse bentonite est agité à 200 tr/mn et cette vitesse d'agitation a été maintenue constante durant toutes les expériences. A la fin de la fixation, les fioles sont retirées et le contenu filtré. La quantité d'uranium (VI) adsorbée sur le papier filtre pendant la filtration s'est avérée inférieure à 1% pour l'ensemble de la gamme de la concentration initiale envisagée.

Les concentrations résiduelles dans le filtrat ont été déterminées en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique modèle Carl Zeis FMD4. Les quantités d'uranium

(VI) adsorbés sur la bentonite naturelle ont été calculées par différence entre la concentration initiale et celle à l'instant t. Toutes les expériences ont été menées en trois exemplaires, et les moyennes arithmétiques ont été utilisées dans les calculs.

### **II.2.3. Cas de l'adsorption du chrome sur charbon**

#### ***II.2.3.1. Expériences d'adsorption en batch***

La solution mère de chrome (VI) a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de chromate de sodium dans l'eau distillé à la concentration initiale désirée. Les échantillons de charbon actif ont été préalablement humidifiés dans 50 ml d'eau distillé pendant 3 heures. Tous les autres réactifs sont de grade analytique.

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch dans des béchers à agitation mécanique contenant 100 ml de chromate de sodium à 120 mg/L mélangé à différentes quantités de charbon actif 0.1 – 2.0 g (taille des particules 0.250 – 0.125 mm). Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Taccussel. Le contenu est mélangé à une vitesse d'agitation constante de 200 tr/mn. Après un temps de contact de 240 mn, la suspension est filtrée sur papier filtre Whatman N°6 et les phases sont séparées. Les concentrations avant et après adsorption ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique type Carl Zeiss model FMD. Les expériences réalisées ont été dupliquées pour une meilleure précision.

Le coefficient de distribution  $K_D$  est défini dans ce cas comme étant la concentration de l'espèce adsorbée par gramme d'adsorbant divisé par sa concentration par ml en phase liquide [6] :

$$K_D = (C_i - C_{eq})V / C_{eq} m \quad (\text{ml/g}) \quad (41)$$

Où V est le volume de la solution en ml et m est la masse d'adsorbant en g.

## **II.2.4. Cas de l'adsorption du strontium sur charbon actif**

### ***II.2.4.1. Expériences d'adsorption en batch***

Des solutions mères de Sr (II) ont été préparées par dissolution de quantité prédéterminées de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (BDH Chemicals p.a.) dans de l'eau bi distillée aux concentrations initiales désirées. Les échantillons de charbon actif ont été introduits dans de l'eau pendant 3 heures pour l'élimination de l'air piégé dans les pores [2-4].

De même, une étude d'adsorption par la technique batch a été effectuée pour l'acquisition des données d'équilibre et de cinétique. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des béchers mécaniquement agités contenant 100 ml de solution et sous les conditions opératoires suivantes : (pH ( $2.0 \pm 0.1$  -  $8.0 \pm 0.1$ )) taille des particules (70, 150 et 275  $\mu\text{m}$ ), concentrations initiales de Sr(II) (10 , 100 et 200 mg/L), températures (293.15K, 313.15K et 333.15K). Les solutions aqueuses de 100 mg/L of strontium (II) ont été préparées aux pH désirés à T= 293.15 K. Les valeurs des pH étaient mesurées par un pH mètre digital Taccussel. Le pH des solutions a été ajusté soit par la soude ou l'acide nitrique. L'agitation a été maintenue à 200 tr/mn, car au-delà de cette valeur, l'agitation a un fort effet négatif sur le procédé d'adsorption [2-5]. A des instants prédéterminés après agitation, le charbon actif est séparé du surnageant et des échantillons de solution aqueuse (2 ml) sont pris et analysés.

Le procédé d'adsorption a duré 7-8 heures. La quantité de strontium fixée a été calculée comme étant la différence entre les concentrations initiale et finale de strontium (II) et celles-ci ont été déterminées au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption/émission atomique (Model Perkin-Elmer 3100).

## **II.2.5. Cas de l'adsorption du cadmium sur zéolithe NaP1**

### ***II.2.5.1. Expériences d'adsorption en batch***

Dans cette partie du présent travail nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'adsorption du cation de cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  en solution aqueuse choisi comme un métal lourd toxique, à l'aide d'un matériau microporeux NaP1. L'influence des divers paramètres expérimentaux sur cette adsorption a été étudiée.

Des essais d'adsorption en batch sont effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires, qui peuvent influencer sur le rendement d'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  par la zéolithe NaP1. Ces paramètres sont le pH initial de la solution, la concentration initiale  $C_0$ , le rapport R solide liquide et la température T.

La solution de cadmium a été préparée en dissolvant une quantité convenable de nitrate de cadmium  $\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98% pureté) dans de l'eau distillée. Les solutions aqueuses contenant le sel métallique ( $\text{Cd}^{2+}$ ) de différentes concentrations (50, 100, 150 et 200 mg/L) sont placées dans des Erlenmeyer de 100 ml en présence d'une quantité de zéolithe NaP1.

En suite, le mélange adsorbat/adsorbant est placé sur l'agitateur avec une vitesse d'agitation de l'ordre de 200 tr/mn. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration et dosées par spectroscopie d'absorption atomique.

## **II.3. CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF UTILISE**

Le matériau poreux utilisé durant nos expériences est du charbon actif sous forme granulé fournis par Merck, Germany (taille  $> 2\text{mm}$ ). Il a été broyé, lavé à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 383.15 K pendant 48 h et en fin refroidi et tamisé avant utilisation.

Quelques caractéristiques de ce charbon sont représentées en tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques du charbon actif

Taille (mm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Densité réelle ρ <sub>s</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente ρ <sub>p</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre moyen dp (mm)	Volume poreux β
> 2.000	965	2.042	0.38	–	0.42
2.000–1.700	973	2.042	0.33	–	0.46
1.700–1.180	983	2.042	0.45	–	0.29
1.180–1.000	991	2.042	0.34	–	0.39
1.000–0.500	1013	2.042	0.33	–	0.55
0.500–0.315	1027	2.042	0.40	0.407	0.54
0.315–0.250	1155	2.042	0.46	0.282	0.44
0.250–0.125	1200	2.042	0.36	0.187	0.55

### II.3. CARACTERISTIQUES DE LA BENTONITE ALGERIENNE

La bentonite naturelle (98% montmorillonite) de Maghnia fournis par ENOF (Entreprise nationale des substances et des produits Utiles non Ferreux) a été utilisée comme adsorbant dans notre travail. Les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée, séchés dans un four à  $373 \pm 5$  K pendant 4 h et entreposés dans un dessiccateur en polypropylène. L'adsorbant a été directement utilisé pour les expériences sans aucun prétraitement.

La composition chimique et quelques propriétés physiques de la bentonite naturelle algérienne sont données dans les tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2. Composition chimique de la bentonite naturelle

Composé	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Teneur (% mass)	57.50	19.00	3.00	1.75	2.65	2.95

Tableaux II.3. Propriétés physiques de la bentonite naturelle

Densité apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Densité réelle (kg/m <sup>3</sup> )	pH	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Perte au feu (% mass.)	Humidité (%)	Couleur
1160	2530	8.35	23.45	11.65	15.85	blanche

### II.3.1. Caractérisation de la bentonite naturelle

L'analyse par diffraction des rayons X (Fig. II.1) montre que la bentonite naturelle algérienne naturelle appartient à la famille des argiles de types montmorillonites.

Elle est caractérisée par une série de pics de cristallisation à ( $2\theta = 5,78$ ;  $d_{hkl} = 15,3 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 17,27$ ;  $d_{hkl} = 5,13 \text{ \AA}$  et  $2\theta = 19,90$ ,  $d_{hkl} = 4,46 \text{ \AA}$ ) et quelques faibles pics à ( $2\theta = 25,90$ ;  $d_{hkl} = 33,30 \text{ \AA}$  et  $2\theta = 49,20$ ;  $d_{hkl} = 1,81 \text{ \AA}$ ), ce qui est caractéristique de la présence du quartz [7].

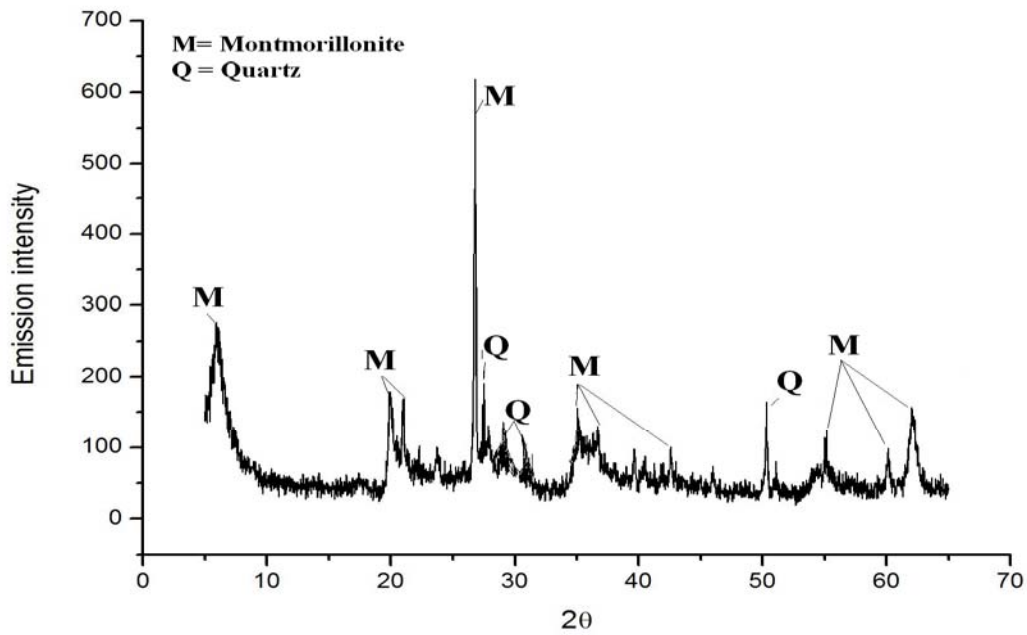


Fig.II.1. Diffractogramme de la bentonite algérienne naturelle

Le spectre infrarouge de la bentonite naturelle, illustré dans la Fig.II.2 montre la présence de bandes d'adsorption de l'argile et de la phase d'adsorption caractéristique des bandes d'impuretés.

Deux pics d'adsorption sont observés entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Le premier pic à 3290  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des hydroxyles  $-\text{OH}$  du squelette du silicate et le second pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

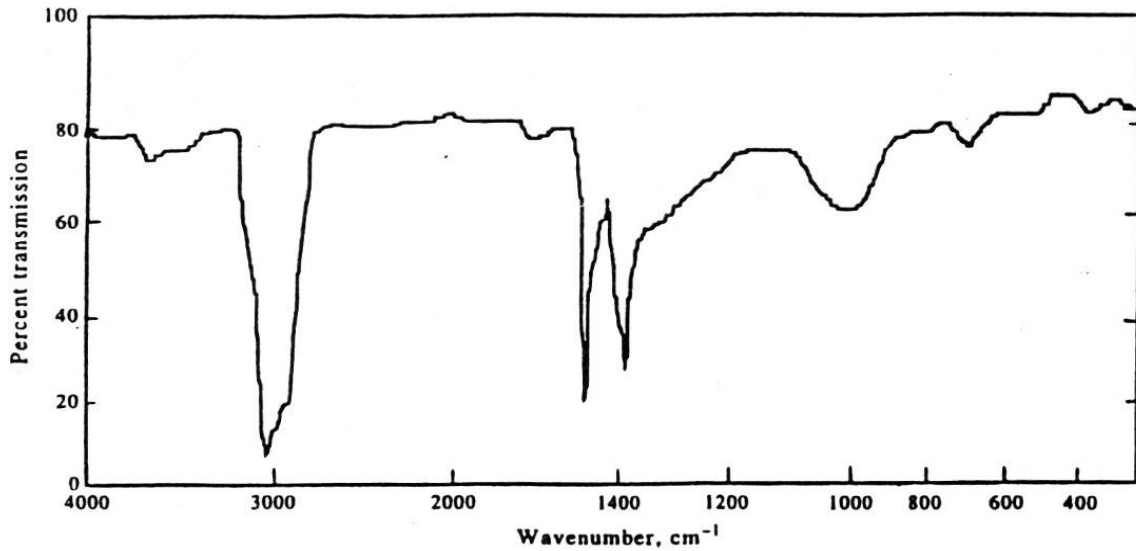


Fig.II.2. Spectre Infrarouge de la bentonite naturelle Algérienne

La Fig.II.3 montre une micrographie de la bentonite algérienne obtenue par microscopie électronique à balayage. La morphologie de l'argile apparaît sous forme de plaquettes non uniforme et sous forme d'agrégats.

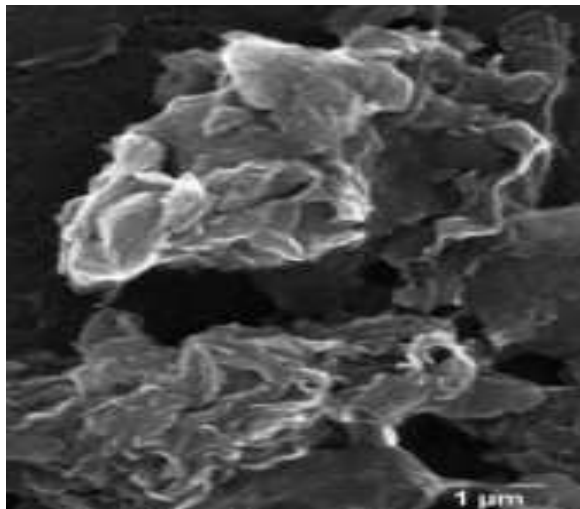


Fig.II.3. micrographie de la bentonite algérienne obtenue par microscopie électronique à balayage.

## II.4. CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE NaP1

Le diffractogramme de la zéolithe NaP1 est montré par la Fig.II.4. L'identification de la phase a été faite selon un fichier standard Atlas des Zéolithes [8]. Ce spectre montre la présence de tous les plans de cristallisation de la structure de zéolithe NaP1.

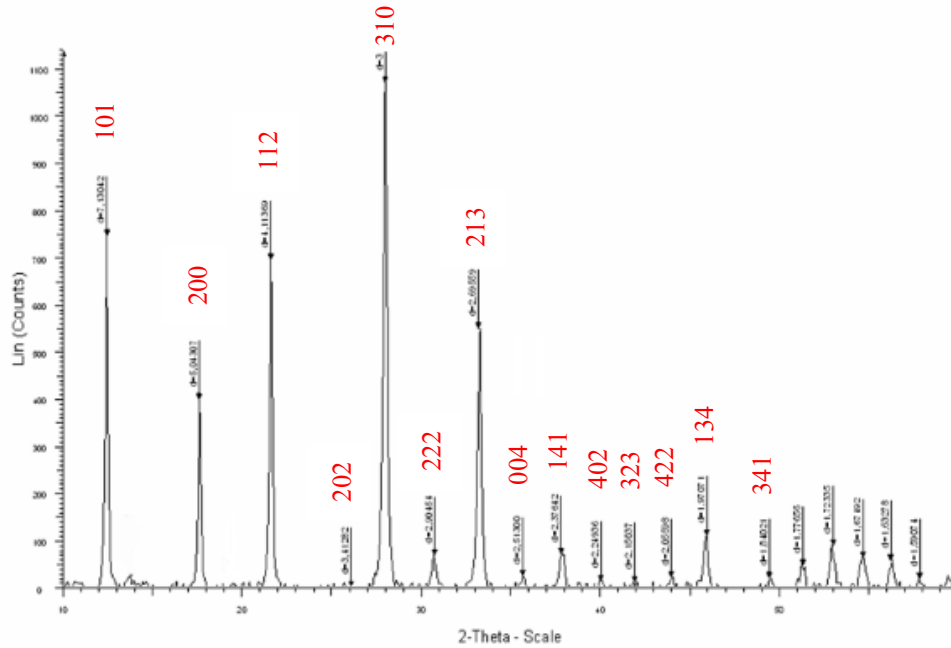


Fig.II.4. Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe NaP1

La morphologie des grains de la zéolithe NaP1 est observée par microscopie électronique à balayage (Fig.II.5). La forme des grains est uniforme et homogène ayant une dimension de l'ordre de 1 à 1.5  $\mu\text{m}$ .

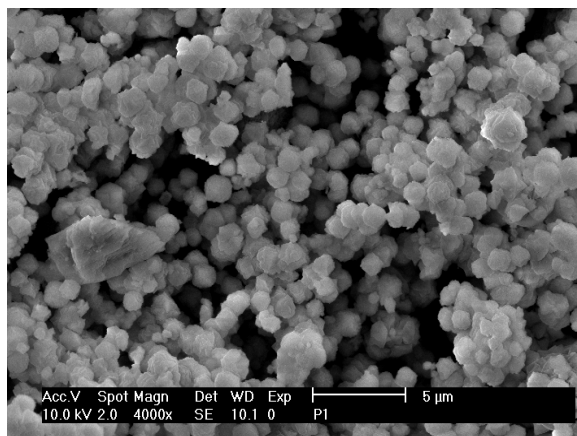


Fig.II.5. Micrographie électronique à balayage de la zéolithe NaP1.

La composition chimique de la zéolithe NaP1) a été déterminée par fluorescence X (Tableau II.4).

Tableau II.4. Composition chimique anhydre de la zéolithe NaP1

oxydes	% massique en oxydes	éléments	% massique en éléments
Si O <sub>2</sub>	52.98	Si	24.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.14	Al	15.42
Na <sub>2</sub> O	7.32	Na	5.43

La caractérisation de la phase cristalline par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration des liaisons dans la structure de la zéolithe NaP1 (Fig.II.6).

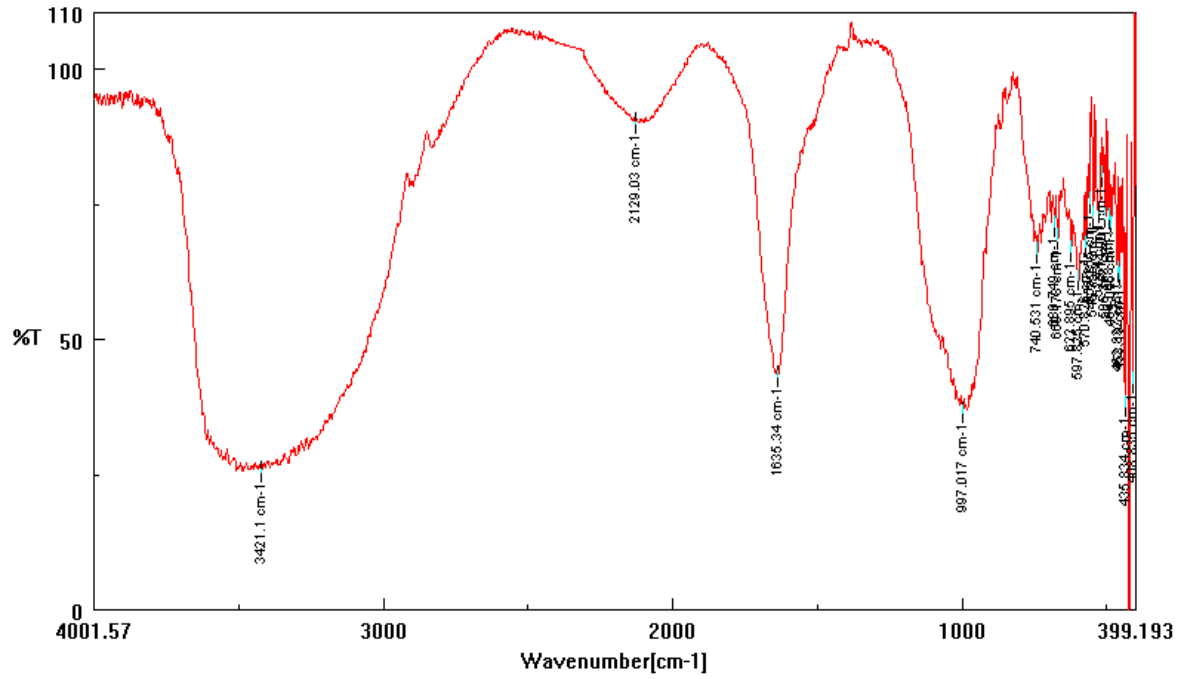


Fig.II.6. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe NaP1

De façon générale, le spectre de vibration de la zéolithe NaP1 se compose de deux types de bandes données dans le Tableau II.5.

Tableau II.5. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des matériaux microporeux [9] et de la zéolithe NaP1

Vibrations	Type de liaison	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ). Réf [10]	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) Echantillon de zéolithe NaP1
Vibrations Internes (tétraèdres TO <sub>4</sub> )	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	997
	Elongation symétrique Al-O	720- 650	660
	Déformation T- O	500 -420	435
	Double cycle 2C4 et 2C6 Vibration des sommets tétraèdres Si, Al-O	650- 500	546 570 597
Vibrations Externes	Ouvertures des pores	420-300	435
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	740
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1150

- la première bande se présente à 1635,34 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).

- La présence de la bande d'adsorption à 2129 cm<sup>-1</sup> est due à une impureté de l'appareil car elle est spécifique à des espèces organiques. Dans la préparation de la zéolithe Na-P1, nous n'avons pas utilisé de structurant organique.

- les autres bandes qui apparaissent à 3421,1 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la liaison Si-OH.

Les groupes Hydroxyles attachés aux surfaces de la zéolite NaP1 sont très importants car ils sont associés à l'acidité et responsables de l'activité catalytique et par conséquent à sa réactivité.

La Fig.II.7 montre les diagrammes thermiques de l'analyse (ATD) et (TG) de la zéolithe NaP1.

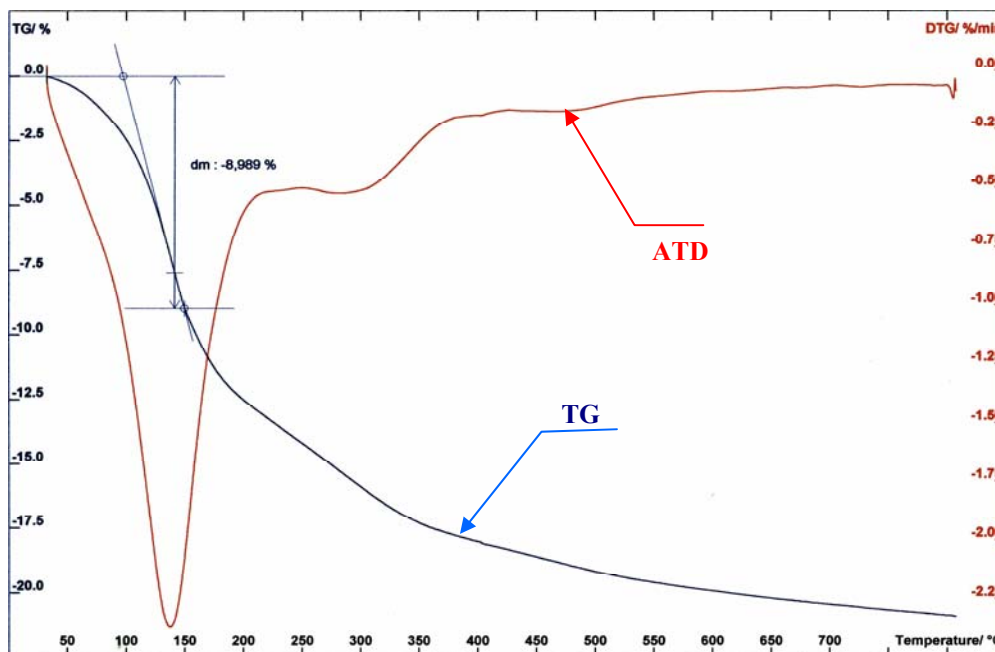


Fig.II.7. Diagrammes thermiques obtenus par ATD-TG de la zéolithe NaP1

La Zéolithe NaP1 enregistre une perte de masse de 9 % à 150°C, celle-ci est attribuée au départ de l'eau adsorbée par le matériau. Une autre perte de masse de l'ordre de 15.75 % est enregistrée à 300°C et qui est attribuée à la deshydroxylation de la surface (perte des -OH à cette température). Finalement, la perte totale de masse enregistrée pour la zéolithe NaP1 est d'environ 21.5 % pour une température de chauffage jusqu'à 900°C.

Le diagramme thermique différentiel nous montre aussi :

- un pic endothermique à 150°C : attribuée au départ de l'eau adsorbée par la zéolithe

NaP1.

- un pic endothermique à 300°C : attribuée au départ des –OH de structure de la zéolithe NaP1 (phénomène de déshydroxylation de 250 à 350 °C).
- la structure de NaP1 est stable thermiquement jusqu'à 900 °C dans nos conditions de travail.

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer la surface spécifique et le volume microporeux des cristaux de zéolithe NaP1 (Fig.II.8). La valeur de la surface spécifique est d'environ 160 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et celle du volume microporeux de 0.08 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

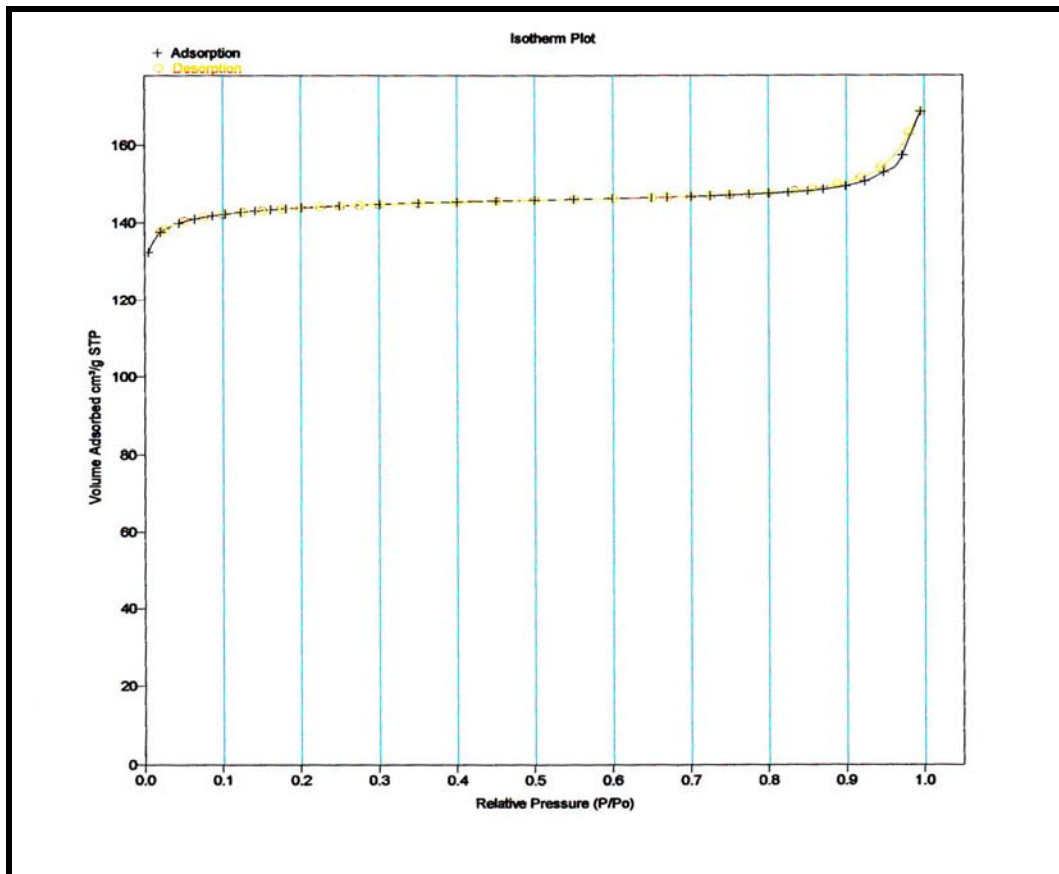


Fig.II.8. Isothermes d'adsorption (+) et de désorption (o) d'azote de la zéolithe NaP1

La microanalyse par EDS du matériau NaP1 a permis aussi la détermination qualitative de sa composition chimique comme le montre la Fig.II.9.

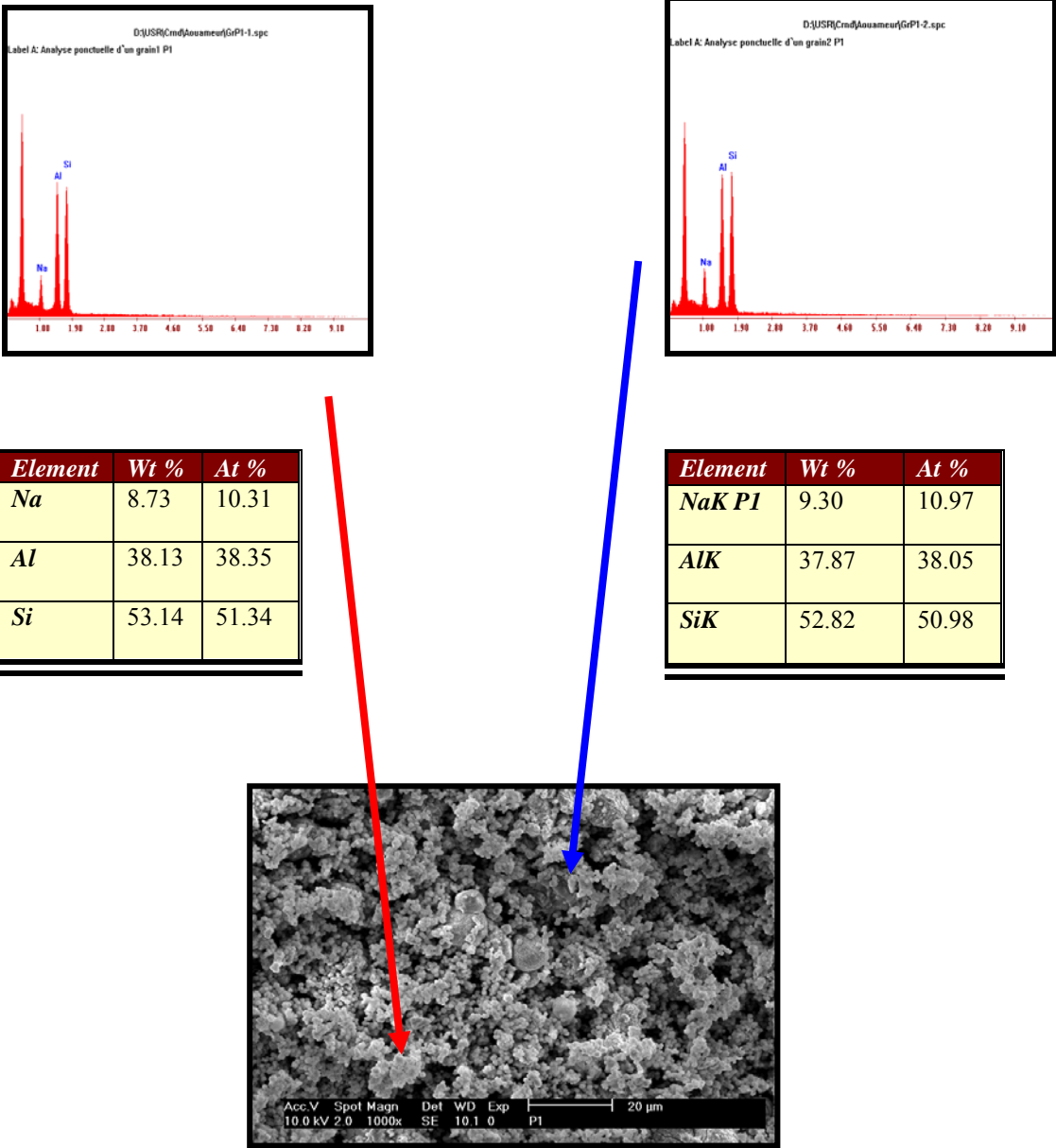


Fig.II.9. Spectres d'énergie et compositions chimiques du matériau NaP1

## II.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.A. Abbasi, M. Streat, *Sep. Sci. Technol.* 29 (9) (1994) 1217–1230.
- [2] A. Silem, A. Boualia, R. Kada, A. Mellah. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: batch contact time study and linear driving force models, *Canad. J. Chem. Eng.* 70 (3) (1992) 491-498A.
- [3] A. Mellah, A. Silem, A. Boualia, R. Kada, *Chem. Eng. Process.* 31 (3) (1992) 191–194.
- [4] P. Marzal, A. Seco, C. Gabldon, J. Ferrer, *J. Chem. Technol. Biotl.* 66 (1996) 279-288.
- [5] A.D. Souza, P.S. Pina, V.A. Leao, C.A. Silva and P.F. Siqueira. The leaching kinetics of a zinc sulphite concentrate in acid ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 89 (1-2) (2007) 72-81.
- [6] F.Helfferich, *Ion exchange*. Ed McGraw Hill. New York. San Francisco, Toronto, London, 1962.
- [7] A. Mellah and S. Chegrouche The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res.* Vol 31 N° 3 (1997) 621-629.
- [8] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* Fourth Revised, Edition Elsevier, 2001.
- [9] S. khemaissia, *Synthèse et caractérisation de matériaux de types zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs*, thèse de doctorat, USTHB, Alger 2008

[10] D.W. Breck, Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use' Ed. Wiley Interscience, New York, 1974 (Chap.7) p.588

### **III.1. ADSORPTION DE L'URANIUM (VI).**

Dans cette partie du présent travail, nous allons présenter les résultats de l'adsorption des ions uranyles  $UO_2^{2+}$  par deux types d'adsorbants, le charbon actif et la bentonite naturelle algérienne à partir de solutions synthétiques.

#### **III.1.1. adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif**

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif. L'adsorption de l'uranium (VI) a été étudiée en fonction des paramètres suivants : temps de contact, concentration initiale en uranium, le pH de la solution, et la température. Les isothermes d'équilibre d'adsorption ont été analysées par application des modèles de Langmuir, Freundlich, et Dubinin– Radushkevich (D–R) suivi d'une étude exhaustive cinétique et thermodynamiques.

##### ***III.1.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif***

###### ***III.1.1.1.1. Effet du temps de contact***

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans une gamme de temps de contact allant de 5 à 240 mn avec des quantités fixes d'adsorbant (0.05 et 0.1 g) à la température  $T=293.15$  K. Les résultats sont représentés par la Fig.III.1.

Nous remarquons que le rendement d'adsorption augmente rapidement avec le déroulement de l'adsorption et que 70% de l'uranium (VI) a été adsorbé durant les premières 60 min. L'équilibre d'adsorption est établi à 180 mn et le temps d'équilibre considéré pour l'ensemble des expériences a été de 240 mn.

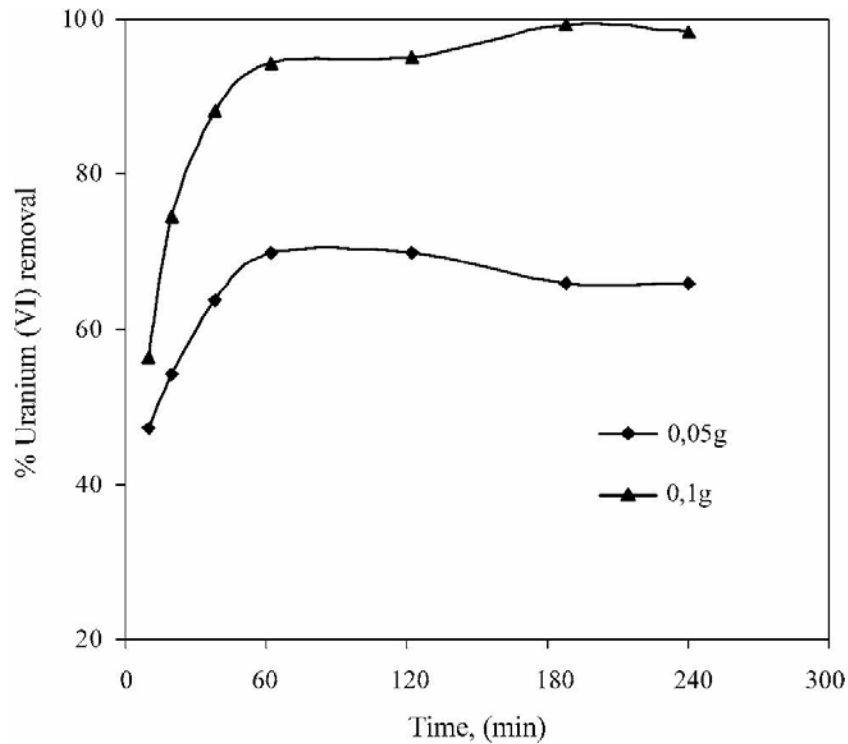


Fig.III.1. Effet du temps de contact time sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif : concentration Initiale en uranium 100 mg/L; pH  $3.0 \pm 0.1$ ; température 293.15 K; masse de charbon actif 0.05 et 0.1g.

#### **III.1.1.1.2. Effet du pH**

Le pH constitue le plus important paramètre affectant le procédé d'adsorption a été étudié. La gamme de pH utilisée varie entre  $0.5 \pm 0.1$  et  $7.0 \pm 0.1$ , en maintenant les autres paramètres constants. Le pH a été ajusté aux différentes valeurs requises par ajout d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et de soude  $\text{NaOH}$ . La Fig.III.2 montre en effet l'influence du pH sur l'adsorption de l'uranium sur charbon actif où on remarque que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur maximale (pH  $3.0 \pm 0.1$ ) suivi d'une chute rapide aux pH plus élevés. L'allure de cette courbe peut s'expliquer de la manière suivante : hydrolyse des ions uranyle a lieu dans la phase ascendante du pH  $=1.0 \pm 0.1$  à pH  $=3.0 \pm 0.1$ , et cette disponibilité des ions uranyle libre est maximale à pH  $3.0 \pm 0.1$  et donc l'adsorption est maximale.

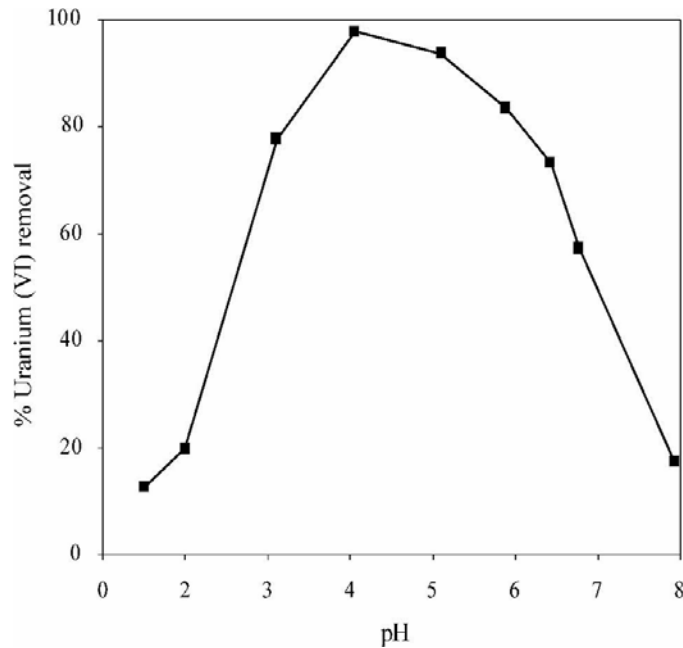


Fig.III.2. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon activé. Concentration initiale en uranium 100 mg/L, pH  $0.5 \pm 0.1/7 \pm 0.1$ , température  $T=293.15$  K, masse de charbon actif 0.1 g.

L'Uranium existe sous forme hydrolysé et les espèces ioniques présentes ont été définies comme étant de l' $UO_2^{2+}$ , la forme dimère  $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$  et la forme trimère  $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$  [20,24]. Quand le pH augmente au-delà de la valeur maximale  $pH = 3.0 \pm 0.1$ , la formation de complexes en solution aqueuse entraîne l'apparition du phénomène de précipitation [4,25]. Le pH opératoire retenu pour les expériences ultérieures a été de  $3.0 \pm 0.1$ .

#### ***III.1.1.1.3 Effet de la concentration initiale***

L'influence de la concentration initiale a été étudiée par la mise en contact d'une quantité fixe de charbon actif (0.1 g) à la température de (293.15 K) et au pH initial de ( $3.0 \pm 0.1$ ) en utilisant la gamme de concentration initiale en uranium (100, 150, 200, and 300 mg/L). Les résultats sont représentés dans les Fig.III.3 et III.4 qui montrent respectivement la variation du rendement d'adsorption ainsi que la capacité d'adsorption, nous notons que ces deux paramètres augmentent avec la diminution de la concentration initiale en uranium. La capacité d'adsorption a été déterminé égale à 28.30 mg/g

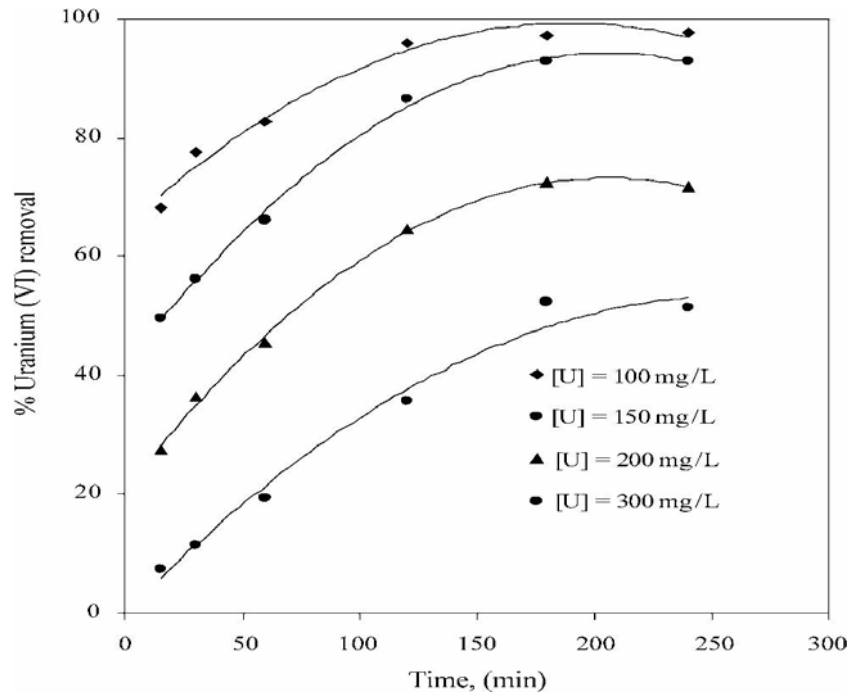


Fig.III.3. Effet de la concentration initiale sur le rendement de l'adsorption

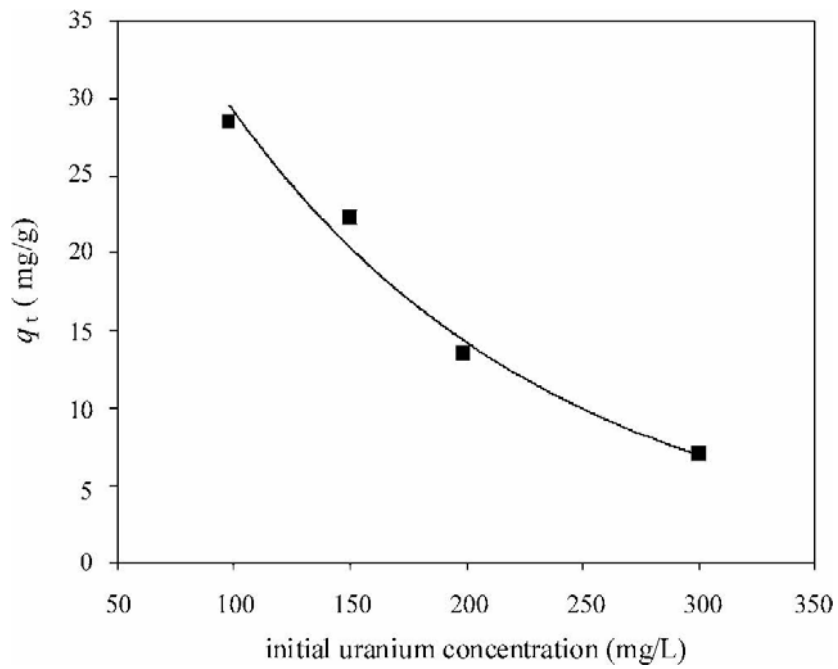


Fig.III.4. Variation de la capacité d'adsorption  $q_t$  en fonction de la concentration.

Initiale en uranium

#### III.1.1.1.4 Effet de la température

Les résultats de l'influence de la température sur le rendement d'adsorption sont rapportés dans la Fig.III.5. Les conditions opératoires utilisées pour l'étude de cet effet sont respectivement : une concentration initiale en uranium de 100 mg/L, une masse de charbon actif de 0.1 g, et un pH de  $3.0 \pm 0.1$ . Le domaine de température étudié varie de 293.15 à 343.15 K.

Nous notons que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température indiquant que le procédé d'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif est favorisé à basse température et est donc exothermique.

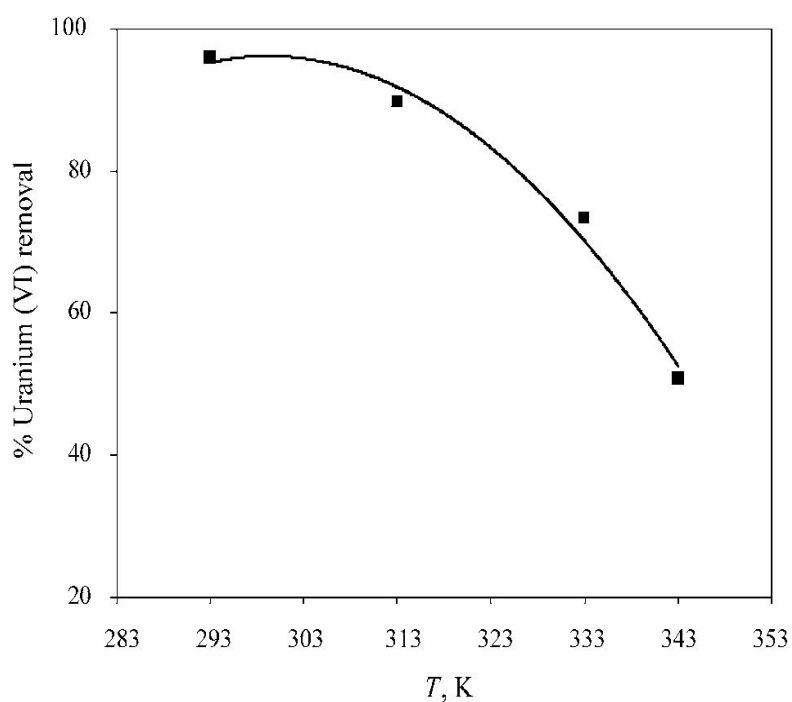


Fig.III.5. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Concentration initiale en uranium 100 mg/L; pH  $3.0 \pm 0.1$ ; masse de charbon actif 0.1 g.

### III.1.1.2. Isothermes d'adsorption de l'uranium sur charbon actif

Les données d'équilibre thermiques ont été testées par l'utilisation des plus importantes isothermes d'équilibre, qui sont les modèles de Freundlich, Langmuir, et de Dubinin– Radushkevich (D–R).

#### III.1.1.2.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich stipule que le rapport du soluté adsorbé sur la concentration du soluté est une fonction de la concentration de la solution. Le modèle empirique a montré sa consistance avec la distribution exponentielle des centres actifs caractéristiques des surfaces hétérogènes. La représentation graphique de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  résultera après régression linéaire donnera comme tangente  $(1/n)$  et comme ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ , les résultats obtenus sont montrés par la Fig.III.6 et les constantes de Freundlich sont récapitulées dans le Tableau III.1.

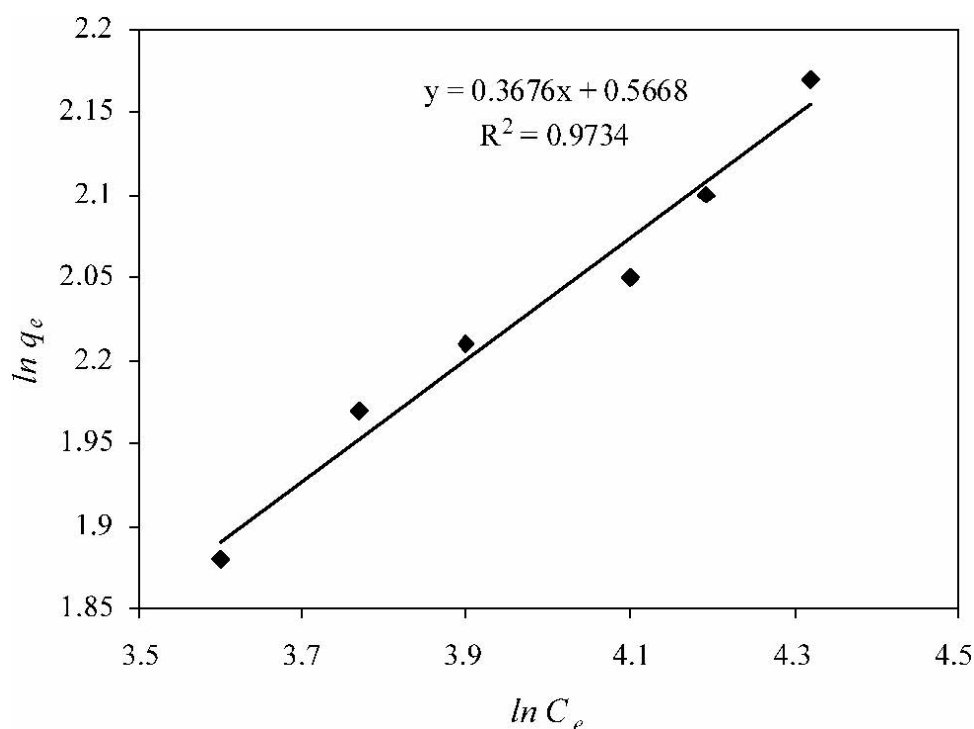


Fig.III.6. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Température 293.15K; pH=3.0±0.1; masse de charbon actif 0.1 g.

### III.1.1.2.2. Isotherme de Langmuir

La représentation graphique de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  et après régression linéaire permet d'extraire la capacité maximale d'adsorption à partir de l'ordonnée à l'origine  $1/Q_0$  et le paramètre de Langmuir  $b$  à partir de la tangente ( $1/bQ_0$ ). La Fig.III.7 montre l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'uranium (VI) sur charbon actif.

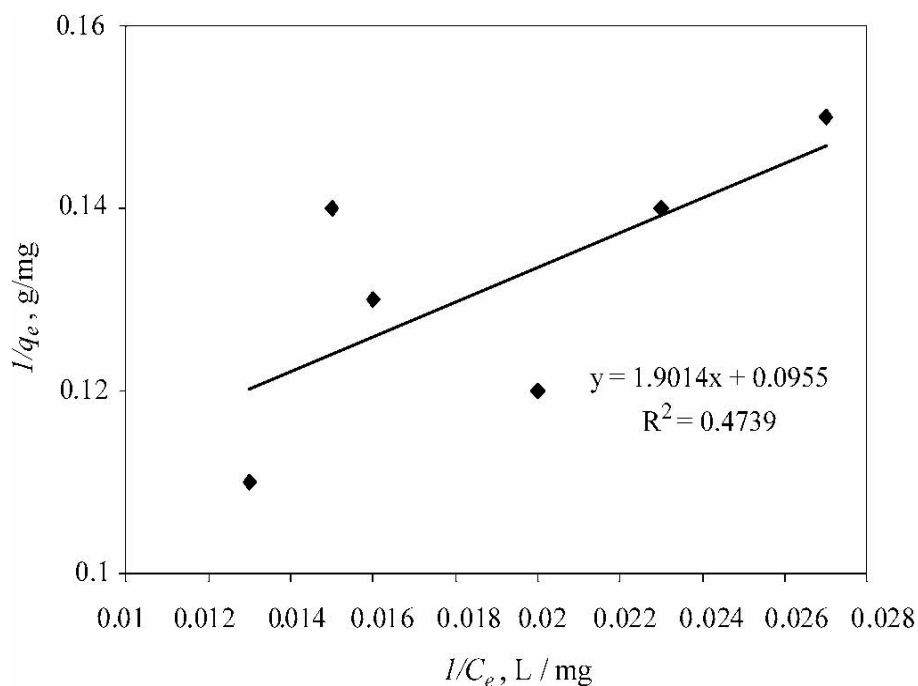


Fig.III.7. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'uranium (VI) sur charbon actif.

Température 293.15 K; pH  $3.0 \pm 0.1$ ; masse de charbon actif 0.1 g.

L'influence de la concentration initiale sur le facteur  $R_L$  a été étudiée et les résultats de ces valeurs dans le cas de l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif sont montrés en Fig.III.8. Ils indiquent une plus grande affinité entre le charbon actif et l'uranium (VI) pour les hautes concentrations initiales.

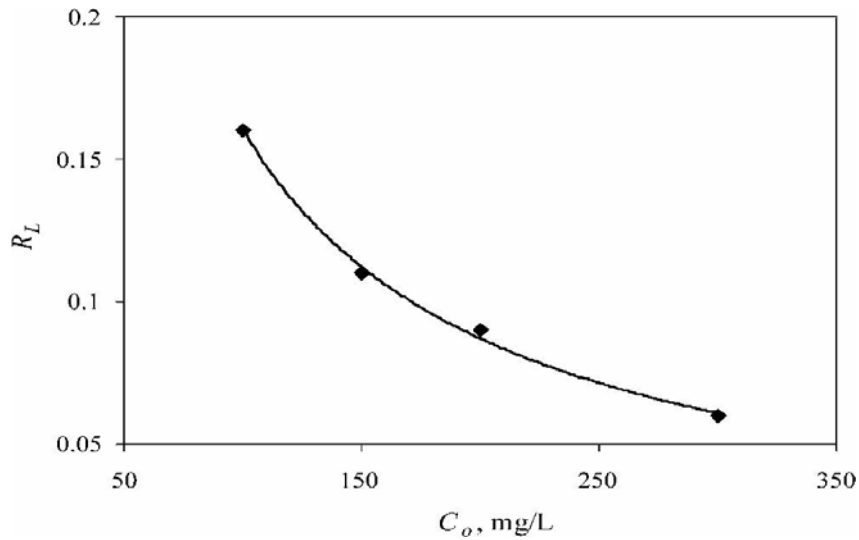


Fig.III.8. Effet de la concentration initiale l'uranium (VI) sur le Facteur de séparation  $R_L$  de

### III.1.1.2.3 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

La Fig.III.9 montre l'isotherme d'adsorption de Dubinin–Radushkevich (D–R) de l'uranium (VI) sur charbon actif.

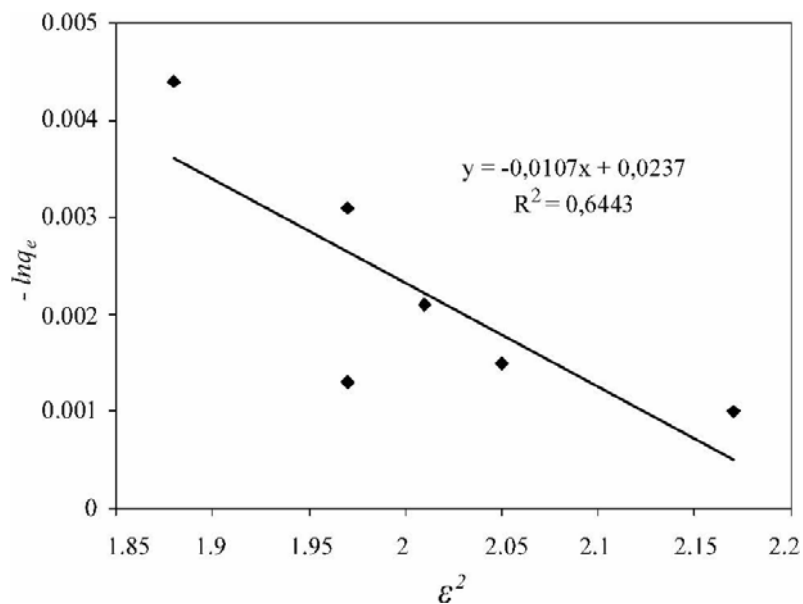


Fig.III.9. Isotherme d'adsorption de Dubinin–Radushkevich (D–R) de l'uranium(VI) sur charbon actif. (pH  $3.0 \pm 0.1$ ; Température 293.15 K; masse de charbon actif 0.1 g.)

Les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir, et Dubinin–Radushkevich (D–R) sont regroupés dans le Tableau III.1 et indiquent que le modèle de Freundlich est le plus adapté ( $R^2 = 0.97$ ). Ces résultats confirment la nature physique de l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif 5[36].

Tableau III.1. Paramètres des Isothermes utilisées dans l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif et leurs coefficients de corrélation  $R^2$

Paramètres	Valeur	$R^2$
Isotherme de Freundlich		0.97
$K_f$ (L/g)	3.69	
n	2.72	
Isotherme de Langmuir		0.47
$Q_0$ (mg/g)	10.47	
b (L/mg)	0.05	
Isotherme de Dubinin–Radushkevich D–R		0.64
K ( $\text{kJ}^2 / \text{mol}^2$ )	-0.0107	
$q_m$ (mol/g)	1.024	
$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	6.83	

### ***III.1.1.3. Modèles cinétiques de l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif***

#### ***III.1.1.3.1. Modèles du pseudo-premier et deuxième ordre***

Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ , des constantes de vitesse des modèles du pseudo premier et deuxième ordre  $k_{1\text{ads}}$  et  $k_{2\text{ads}}$  et du paramètre h ont été calculées à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine des équations de régressions linéaires (Eq.14 et Eq.18). Les résultats sont montrés par les Fig.III.10 et III.11 ainsi que le Tableau III.2.

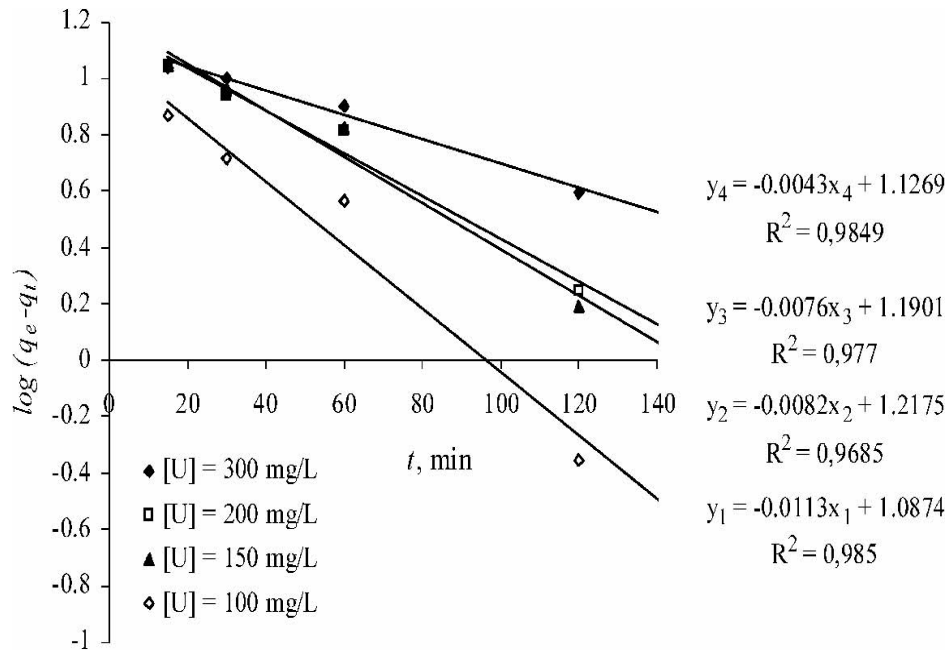


Fig.III.10. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre  $k_{1ads}$ , et la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_e$ .

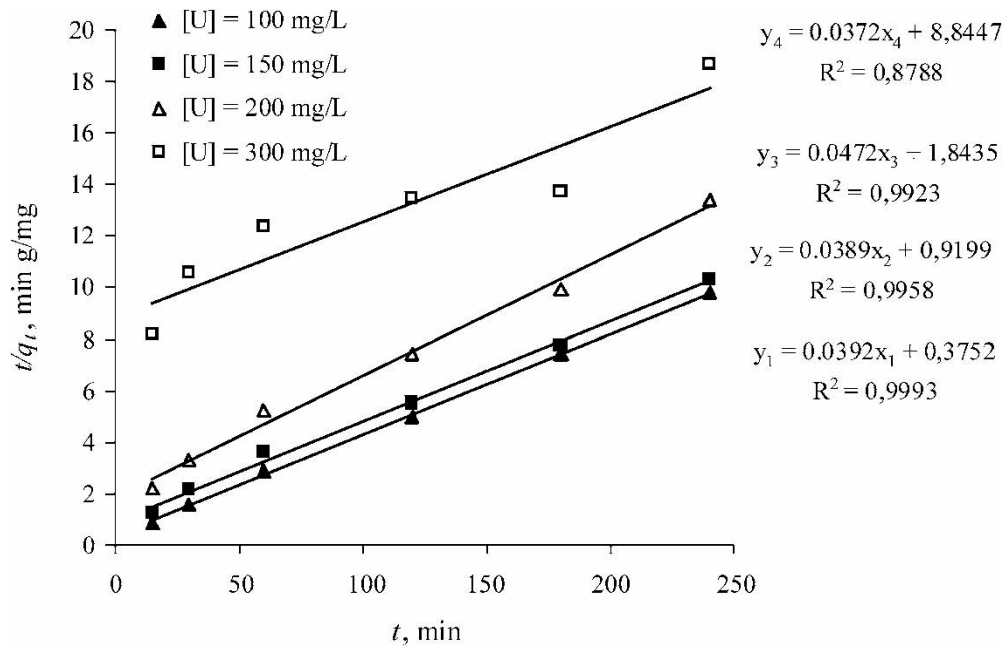


Fig.III.11. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre  $k_{2ads}$ , et la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_e$ .

Tableau III.2. Constantes de vitesse du Pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation  $R^2$  de l'adsorption de l'uranium sur charbon actif

Pseudo premier ordre					Pseudo deuxième ordre				
$C_0$ (mg/L)	$q_e^{exp}$ (mg/g)	$q_e^{cal}$ (mg/g)	$K_{1ads}10^{+2}$ (mn <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e^{exp}$ (mg/g)	$q_e^{cal}$ (mg/g)	$K_{2ads}$ $10^{+3}$ (g/mg.mn)	$h$ (mg/gmn)	$R^2$
100	24.44	12.23	2.6	0.98	24.44	25.51	4.09	2.66	0.99
150	23.21	16.50	1.88	0.97	23.21	25.71	1.64	1.08	0.99
200	17.92	15.49	1.75	0.97	17.92	21.18	1.21	0.54	0.99
300	12.94	13.40	0.99	0.98	12.94	26.88	1.56	0.11	0.88

Le paramètre de la constante de vitesse d'adsorption  $h$  augmente avec la diminution de la concentration initiale en uranium, on note en effet que  $h$  et implicitement  $k_{2ads}$ , varie de  $1.56 \cdot 10^{-4}$  à  $4.09 \cdot 10^{-3}$  g/mg.min, dans la même gamme de concentration. Pour comparer quantitativement l'applicabilité des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre, la déviation standard  $\Delta q$  a été utilisée [28].

$$\Delta q = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[ \frac{(q_t^{exp} - q_t^{cal})^2}{q_t^{exp}} \right]}{n - 1}} \quad (42)$$

Dans la gamme de concentrations initiales étudiées (100–300 mg/L), les valeurs de  $\Delta q$  (<9%) obtenus montre que nos résultats expérimentaux s'adaptent mieux avec le modèle du pseudo deuxième ordre.

### III.1.1.3.2. Détermination de l'énergie d'activation de l'adsorption de l'uranium

L'énergie d'activation  $E_a$  a été déterminée par l'équation d'Arrhenius et a été trouvée égale à 7.91 kJ/mol (Fig.III.12). Nous déduisons que, d'après la valeur obtenue, la nature de

l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif est physique. Ce qui est en totale conformité avec la gamme de valeurs 0–40 kJ/mol rapportés dans la littérature 7-8, 9-10[26-27–29-30].

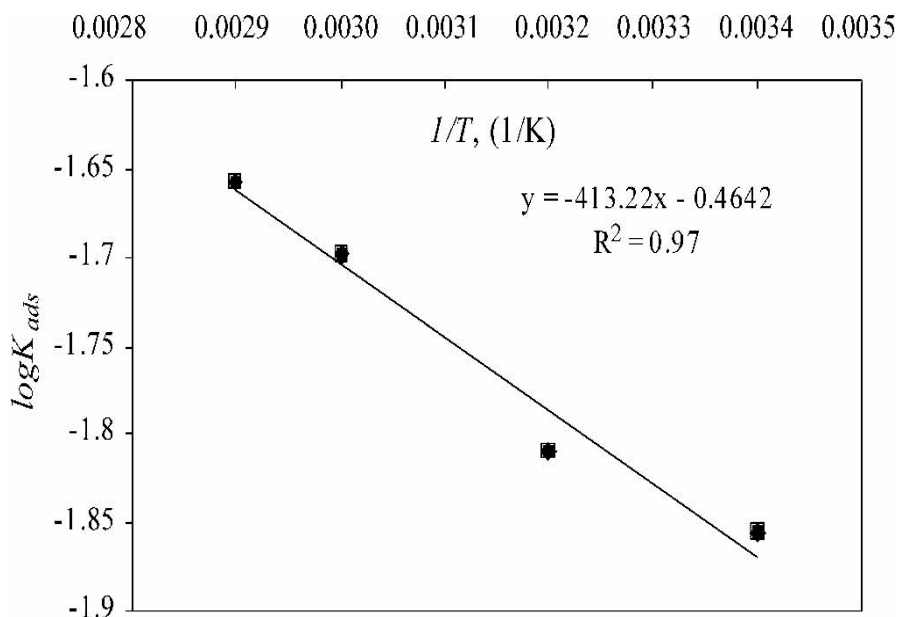


Fig.III.12. Détermination de l'énergie d'activation  $E_{ads}$

#### III.1.1.4. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium (VI).

Les expériences concernant l'étude thermodynamique ont été réalisées aux températures 293.15, 313.15, 333.15, and 343.15 K et à la concentration initiale en uranium (VI) de 100 mg/L. Les valeurs de  $\Delta H_{ads}^0$  et de  $\Delta S_{ads}^0$  ont été calculées à partir des tangentes et des ordonnées à l'origine obtenues par régression linéaire de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  (Fig.III.13).

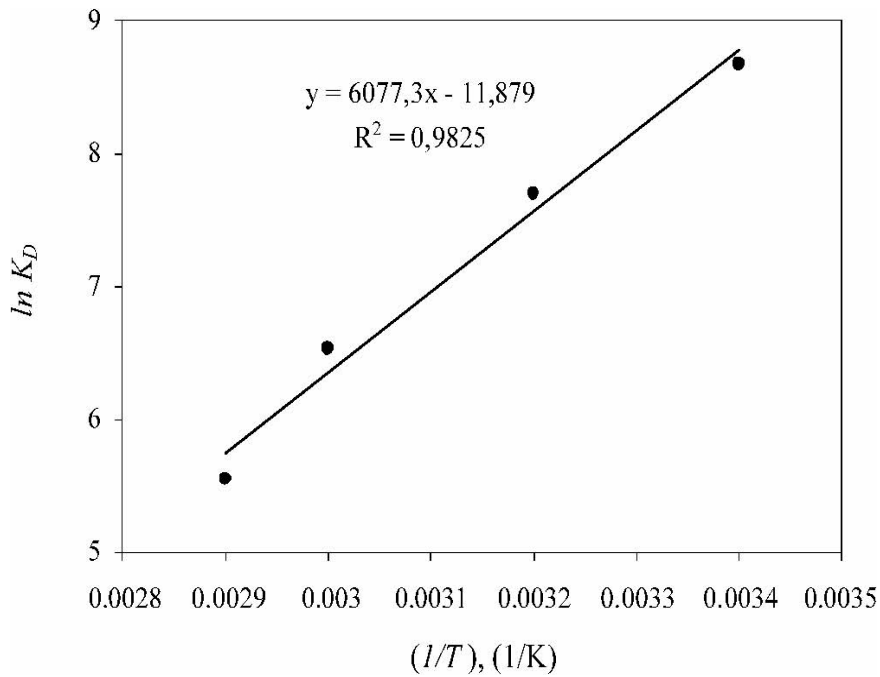


Fig.III.13. Détermination des paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0_{\text{ads}}$  et  $\Delta S^0_{\text{ads}}$ .

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0_{\text{ads}}$ ,  $\Delta S^0_{\text{ads}}$  et  $\Delta G^0_{\text{ads}}$  sont récapitulées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres Thermodynamiques d'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif

C <sub>0</sub> (mol/ L)	$\Delta H^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^0_{\text{ads}}$ (J/ mol.K)	$\Delta G^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)			
			293.15 K	313.15K	333.15 K	343.15K
$4.2 \times 10^{-4}$	-50.53	-98.76	-21.61	-19.62	-17.64	-16.66

En effet la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^0_{\text{ads}}$  confirme la nature exothermique du procédé, l'entropie d'adsorption négative  $\Delta S^0_{\text{ads}}$  reflète l'affinité de l'adsorbant vis à vis de l'uranium (VI), et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0_{\text{ads}}$  indiquent la faisabilité du procédé et sa nature spontanée

### **III.1.1.5. Conclusion**

Selon les résultats obtenus dans cette étude, le charbon actif a été utilisé comme adsorbant de l'uranium (VI) en solution aqueuses dans les conditions opératoires suivantes : une gamme de concentration initiale de 100–300 mg/L, un temps de contact 240 mn, un pH  $3.0 \pm 0.1$ , et une quantité d'adsorbant de 0.1 g.

Nous pouvons conclure que :

- L'adsorption de l'uranium (VI) est favorisée par les basses températures.
- Le rendement maximal de l'élimination de l'uranium (VI) (>98%) a été observé à pH  $3.0 \pm 0.1$  à la concentration initiale de 100 mg/L et une quantité de charbon actif égale à 0.1 g.
- La dynamique de l'adsorption a été modélisée par l'utilisation des modèles du pseudo premier et du pseudo deuxième ordre. Il a été montré que le modèle du pseudo deuxième ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption.
- L'énergie d'activation  $E_a$  a été déterminée et sa valeur de 7.91 kJ/mol implique que l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif est de nature physique et que cette faible valeur de l'énergie d'activation indique l'adsorption est contrôlée par la diffusion.
- Les résultats expérimentaux ont été également analysés par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich (D–R). L'énergie moyenne d'adsorption selon le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) a été calculée et trouvée égale à  $E_{ads} = 6.83$  kJ/ mol, ce qui confirme la nature physique de l'adsorption.
- La valeur du facteur adimensionnel de séparation  $R_L$  montre que le charbon actif présente une affinité pour l'uranium (VI). Et peut donc être utilisé pour son élimination
- Les valeurs des propriétés thermodynamiques étudiées telles que : l'enthalpie standard d'adsorption, l'entropie standard d'adsorption et l'énergie de Gibbs d'adsorption de l'uranium (VI) montre respectivement la nature exothermique du procédé d'adsorption,. Sa probabilité de réalisation et la spontanéité du procédé ainsi que sa faisabilité favorisée aux basses températures.

### III.1.2. Adsorption de l'uranium (VI) sur bentonite naturelle algérienne

L'objectif de notre recherche était d'étudier les caractéristiques de l'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle algérienne. La capacité de la bentonite à adsorber les ions uranyle a été présentée comme dépendante de certains paramètres expérimentaux (pH de la solution, la concentration initiale de l'uranium et la température). Une étude cinétique d'adsorption de l'uranium naturel sur la bentonite a été entreprise et le modèle d'Elovich a montré la meilleure adaptation avec nos résultats.

#### III.1.2.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'uranium (VI) sur bentonite

##### III.1.2.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ion uranyle

Le temps de contact optimal d'adsorption de l'uranium sur bentonite algérienne a été déterminé par l'étude de l'adsorption et la variation de la distribution de l'uranium entre l'adsorbant et l'adsorbé dans la gamme de temps (30-300 min). La concentration initiale de la solution d'U (VI) a été fixée à 100 mg/l. La Fig.III.14 montre l'évolution du pourcentage adsorbé de l'U(VI) en fonction du temps de contact et montre que l'équilibre d'adsorption a été atteint à 270 min. Le temps d'équilibre considéré pour le reste de l'étude a été fixé à 300 min.

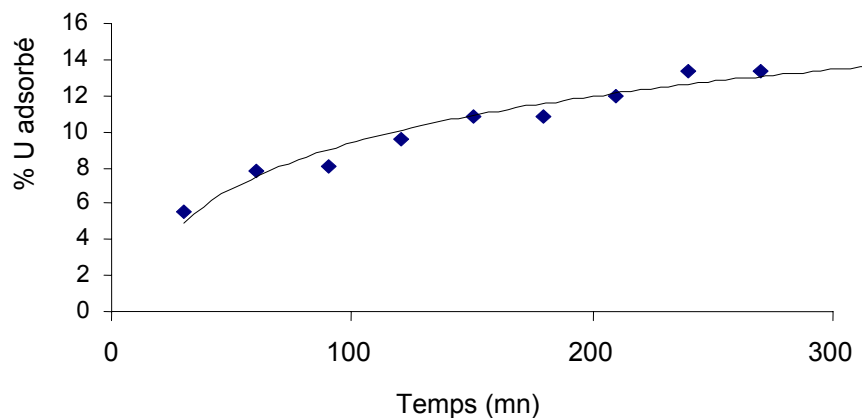


Fig.III.14. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'U (VI) par bentonite naturelle

### III.1.2.1.2 Effet de la concentration initiale de l'Uranium.

L'effet de la concentration initiale de l'uranium sur le taux d'adsorption a été étudiée par la mise en contact d'une quantité fixée de bentonite (0.5g) avec des solutions de différentes concentrations initiales (25, 50, 100, 120 et 150 mg / l à température égale à 20 °C et pH =4.0. Les résultats représentés dans la Fig.III.15 montre que l'adsorption de l'uranium (VI) augmente avec la diminution de la concentration initiale, où nous remarquons qu'à l'équilibre t=300 min la concentration initiale passe de 25 à 150 mg/L, le pourcentage d'uranium sorption diminue de 97,57 à 75,82%

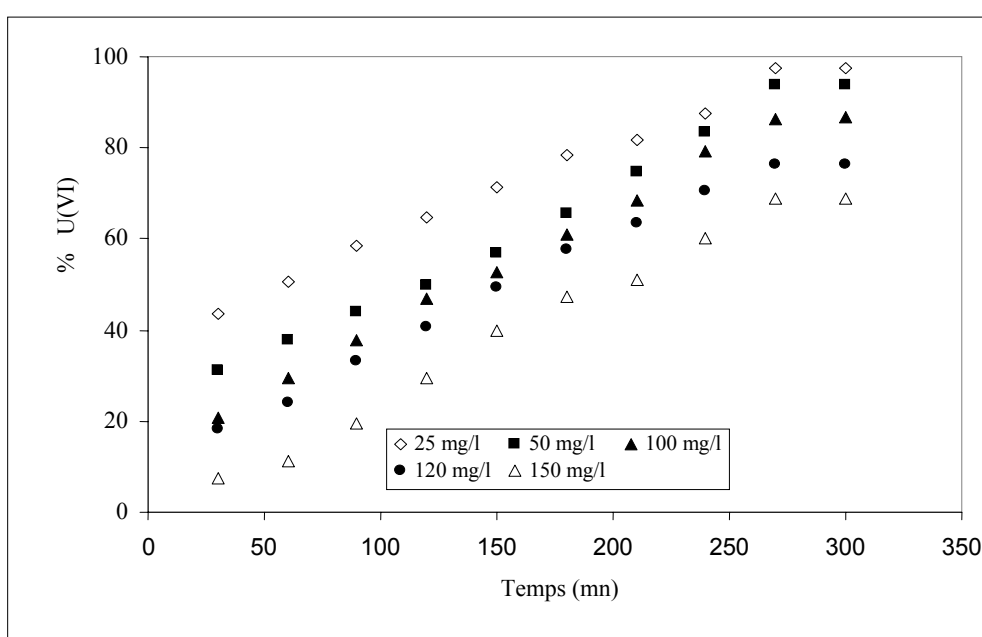


Fig.III.15. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de U (VI) sur bentonite naturelle (conditions opératoires: T = 20 °C; Vitesse d'agitation = 200 tr/min et pH = 4,0)

### III.1.2.1.3. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium

Le pH joue un rôle important dans les mécanismes d'adsorption. Les expériences ont été réalisées en faisant varier le pH de la solution de 1,0 à 5,0 car cette gamme de pH est caractérisée par la prédominance de l'espèce  $UO_2^{+2}$  suivant la distribution des espèces uranifère ionique et moléculaire dans cette gamme de pH 11[17]. Le pH a été ajusté par

addition soit de l'acide nitrique soit de l'hydroxyde de sodium. La Fig.III.16 montre la variation du rendement d'adsorption de l'uranium (VI) en fonction du pH où nous remarquons, que l'adsorption de l'uranium (VI) augmente continuellement lorsque le pH de la solution passe de 5,0 à 1,0. Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats obtenus par de nombreux auteurs avec la montmorillonite 12-13[18-19]. Le plus faible rendement d'adsorption d'uranium (VI) a été enregistré à un pH de 5,0. Ceci pourrait s'expliquer par la concurrence des sites d'adsorption par les ions  $H^+$  et la dissolution des ions  $Al^{+3}$  constituant le squelette des aluminosilicates [18, 19]. Au-delà de pH 4,0, l'espèce  $UO_2(OH)^+$  commence à se former et peut précipiter après cette valeur.

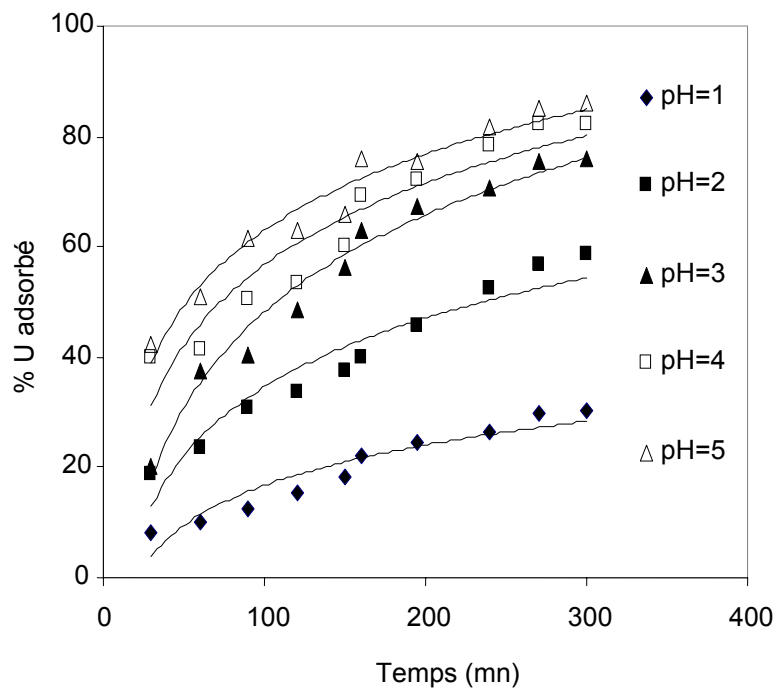


Fig.III.16. Effet du pH sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle

(Conditions opératoires U (VI) = 100 mg / L, T = 20 ° C; Vitesse d'agitation = 200 tr/mn)

#### III.1.2.1.4. Effet de la température sur l'adsorption de l'uranium

L'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium a été étudié dans une gamme de température de 20 à 70 °C et les résultats sont rapportés dans la Fig.III.17. Nous remarquons

que le chauffage influe sur la quantité d'uranium adsorbée, celle-ci augmente avec l'augmentation de la température et varie de la même manière en fonction du déroulement du procédé d'adsorption des ions uranyles. Cependant, au temps de contact de 270 min le rendement se stabilise et le procédé demeure constant au-delà de ce temps de contact.

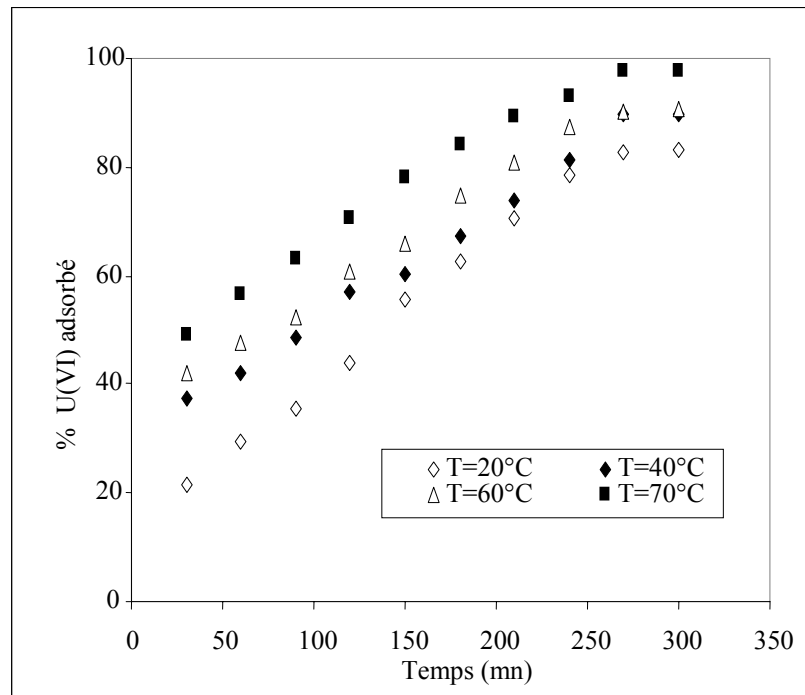


Fig.III.17. Effet de la température sur l'adsorption de U (VI) sur la bentonite naturelle  
(Conditions opératoires : T = 20 °C; Vitesse = 200 tr/mn et pH = 4,0)

### ***III.1.2.2 Etude cinétique de l'adsorption de l'uranium (VI) sur bentonite***

#### ***III.1.2.2.1. Etude paramétrique du modèle cinétique du pseudo premier et deuxième ordre***

Dans le but de comparer qualitativement l'applicabilité de chaque modèle, l'Ecart type normalisée  $\Delta q$  a été utilisée (Eq.42). Les valeurs de toutes les constantes des modèles sont calculées à partir des tangentes et des ordonnées à l'origine au moyen de la méthode des moindres carrés. Ces valeurs sont représentées dans les Tableaux III.4 et III.5. Les résultats de l'effet de chaque paramètre (pH de la solution, concentration initial en uranium et la

température) sur la dynamique d'adsorption de l'uranium ont été testés sur les différents modèles cinétiques (pseudo premier ordre et pseudo second ordre).

Tableau III.4. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle du pseudo premier ordre) et déviations standards.

Paramètres	$k_1 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$\Delta q \text{ (\%)}$
pH			
1.5	11.28	0.88	42.61
2.0	10.13	0.90	8.44
3.0	6.22	0.91	35.25
4.0	7.14	0.94	34.30
5.0	8.75	0.96	29.39
Concentration (mg/l)			
25	11.51	0.90	31.23
50	13.13	0.87	26.04
100	7.14	0.94	34.30
120	8.98	0.83	20.73
150	9.67	0.89	21.90
Température (°C)			
20	1.06	0.92	25.80
40	0.92	0.94	9.32
60	0.97	0.93	10.39
70	1.31	0.90	11.09

Tableau III.5. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle du pseudo deuxième ordre) et déviations standards.

Paramètres	$k_2 \times 10^3$ (g/mg min)	$R^2$	$h \times 10^3$ (mg/g min)	$\Delta q$ (%)
pH				
1.0	15.28	0.95	40.10	15.28
2.0	26.12	0.93	154.62	21.83
3.0	0.56	0.91	235.01	14.00
4.0	0.97	0.97	361.24	12.88
5.0	1.41	0.98	496.80	8.49
Concentration (mg/l)				
25	11.51	0.90	332.82	31.23
50	13.13	0.87	555.55	26.04
100	7.14	0.94	361.34	34.30
120	8.98	0.83	489.16	20.73
150	9.67	0.89	430.96	21.90
Temperature(°C)				
20	0.15	0.85	0.13	11.31
40	0.60	0.94	0.25	12.04
60	0.57	0.94	0.27	12.56
70	0.74	0.98	0.38	9.54

Les Tableaux III.4 et III.5 montrent une influence significative du pH sur la cinétique d'adsorption, nous remarquons que les valeurs des constantes de vitesse ( $k_1$ ) and ( $k_2$ ) diminuent de  $11.28 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$  à  $7.14 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$  pour le modèle du pseudo premier ordre et de  $15.28 \cdot 10^{-3} \text{ g/mg mn}$  jusqu'à  $0.97 \cdot 10^{-3} \text{ g/mg mn}$  pour le modèle du pseudo deuxième ordre, quand le pH diminue de 1.5 à 4.0. Nous remarquons également que la température influe de

manière similaire sur la constante de vitesse, celle-ci augmente quand la température augmente. La concentration initiale en uranium (VI) influe inversement sur les constantes de vitesse des deux modèles.

### III.1.2.2.2. Etude paramétrique du modèle cinétique d'Elovich

De même, les résultats de l'effet de chaque paramètre (pH de la solution, concentration initial en uranium et la température) sur la dynamique d'adsorption de l'uranium ont été testés le modèle d'Elovich. Les valeurs de ce modèle cinétique déterminées à partir des différentes régressions linéaires sont représentées dans le Tableaux III.6.

Tableau III.6. Constantes de vitesse d'adsorption de l'uranium (VI) sur la bentonite naturelle aux différents paramètres étudiés (modèle d'Elovich) et déviations standards.

Paramètres	$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg/g min)	$R^2$	$\Delta q$ (%)
pH				
1.0	0.40	10.64	0.95	15.02
2.0	0.19	34.86	0.95	9.02
3.0	0.22	56.27	0.86	13.18
4.0	0.28	111.86	0.92	5.65
5.0	0.27	148.17	0.93	5.75
U(VI) <sub>init.</sub> concentration (mg/l)				
25	2.10	56.82	0.90	31.23
50	0.95	34.12	0.87	26.04
100	0.28	111.86	0.94	34.30
120	0.27	3.186	0.83	20.73
150	0.23	1.61	0.89	21.90
Temperature(C)				
20	0.18	0.30	0.91	18.76
40	0.24	0.63	0.91	9.87
60	0.23	0.80	0.92	10.90
70	0.24	1.10	0.96	6.32

Le tableau III.6 montre les paramètres cinétiques  $\alpha$  et  $\beta$  obtenus à partir du modèle d'Elovich. L'effet du pH montre que les valeurs de la constante  $\alpha$  augmentent de 8.76 à 111.86 mg/g.min tandis que les valeurs de la constante  $\beta$  varient inversement de 1.40 to 0.28

g/mg, quand le pH de la solution passe de 0.5 to 4.0. La constante  $\alpha$  du modèle d'Elovich diminue de 56.82 mg/g.min à 1.61 mg/g.min et la constante  $\beta$  diminue de 2.10 to 0.23 g/mg quand la concentration initiale en uranium (VI) passe de 25 à 150 mg/l.

Sur la base des coefficients de corrélation,  $R^2$ , et de la déviation standard,  $\Delta q$ , déterminés. Les modèles d'Elovich et du pseudo-second ordre s'adaptent mieux à nos résultats expérimentaux.

### ***III.1.2.3. Conclusion***

La présente étude montre que la bentonite naturelle est un adsorbant efficace et peu coûteux pour la fixation de l'uranium (VI) à partir de solutions aqueuses.

L'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant est pratiquement atteint entre 4 et 4.5 h.

Les conditions opératoires optimales obtenues sont les suivantes : pH = 4,0 ; S/L = 10 g/l ; Concentration initiale  $C_0 = 100$  mg / l ; Température  $T = 60$  ° C.

L'adsorption de l'uranium (VI) est fortement tributaire du pH, et les résultats ont montré que le pH de 4,0 au voisinage duquel l'uranium (VI) existe sous forme adsorbé  $UO_2^{2+}$  a été trouvé optimal.

La cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) sur bentonite algérienne a été analysée au moyen des trois importants modèles : le pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle d' Elovich. Les constantes de vitesse des différents modèles ont été déterminées et les modèles d'Elovich et du pseudo-second ordre ont présentés une meilleure adaptation de nos données sur la base statistique de calcul des coefficients de corrélation et de l'écart type.

### III.1.3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.A. Abbasi, M. Streat, *Sep. Sci. Technol.* 29 (9) (1994) 1217–1230.
- [2] U. Supplement, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. D1, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [3] M. Saleem, M. Afzal, R. Qadeer, J. Hanif, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2) (1992) 239–253.
- [4] W.C. Li, D.M. Victor, C.L. Chakrabarti, *Anal. Chem.* 52 (1980) 520–534.
- [5] W. Riemann, H. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, vol. 38, Pergamon, Oxford, UK, 1970.
- [6] F.C. Wu, R. Lingseng, R.S. Juang, *Water Res.* 35 (3) (2001) 613–618.
- [7] S. Glasston, K.J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw–Hill, New York, 1941.
- [8] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- [9] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- [10] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, *Transfert de matière, autres opérations compartimentées. Technique de l'Ingénieur, J. 1 074. 1-11, Traité Génie des Procédés J1 Paris, France, 2004.*
- [11] O. Altin, O.H. Ozbelge, T. Dogu, *Effect of Ph flow rate and concentration of the sorption of Pb and Cd on montmorillonite I : Experimental*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 74 (1999), 1131-1138.
- [12] E. Alvarez, A. Garcia-sanchez, *Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites*, *Clay. Miner.* 51(5) (2003) 475-480.
- [13] A. Kaya and H.A. Oren, *Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite*, *Journal of Hazardous Materials* 3125 (2005) 183-189.

## **III.2. ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR CHARBON ACTIF.**

La présente étude traite de l'utilisation du charbon actif dans l'élimination du chrome (VI) à partir de solutions aqueuses. La quantité de chrome (VI) adsorbée a été étudiée en fonction des paramètres suivants: le pH de la solution, la concentration initiale en chrome, le rapport solide/liquide et la température. Une modélisation a été effectuée par utilisation de la technique des plans d'expériences où le modèle des plans complets à deux facteurs  $2^4$  a été utilisé. Cette approche statistique expérimentale a permis de déterminer l'importance de l'effet des facteurs, de leurs interactions ainsi que de modéliser le procédé.

Les facteurs optimaux obtenus ont fait l'objet d'une application sur un rejet de la tannerie de Rouïba (Alger, Algérie). Une étude cinétique comparative a été effectuée au procédé d'adsorption du chrome (VI) sur charbon activé par application des modèles cinétiques suivants : le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire. Les plus importantes propriétés thermodynamique ont été également déterminées.

### ***III.2.1. Etude paramétrique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif***

#### ***III.2.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du chrome (VI)***

Des expériences d'adsorption en Batch ont été réalisées par l'utilisation de deux quantités de charbon actif 0.5 and 1 g dans le but de déterminer le temps de contact optimal. Les résultats sont montrés par la Fig.III.18. Nous pouvons remarquer dans cette figure que le rendement d'adsorption augmente rapidement et que 50% du métal adsorbé a lieu durant les premières 60 min. Cependant le temps de contact opératoire considéré et utilisé dans le reste des expériences a été pris de 120 min.

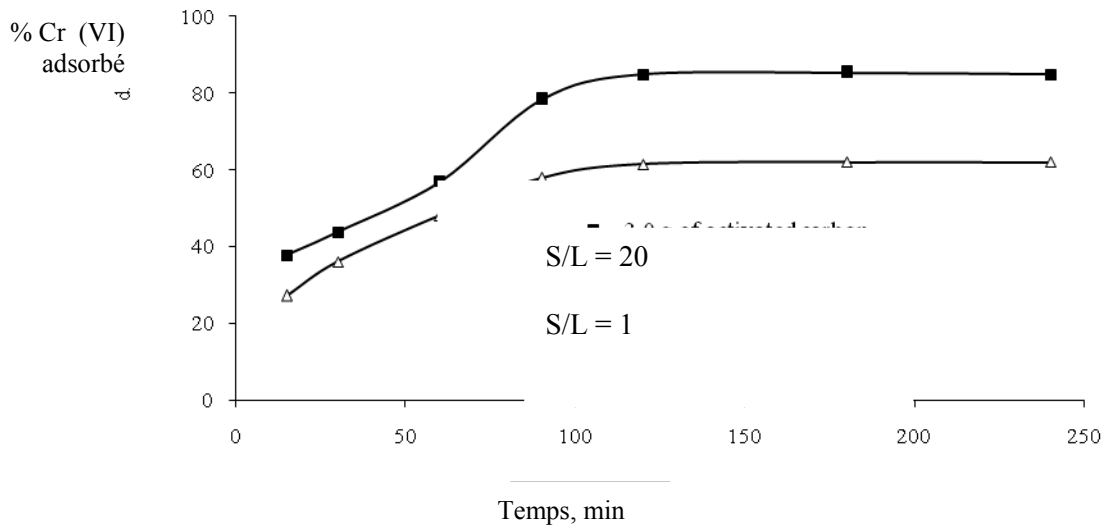


Fig.III.18. Détermination du temps de contact opératoire de l'adsorption du Cr (VI) sur charbon actif à  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .,  $\text{pH}=5.5$

### III.2.1.2. Effet du pH sur l'adsorption du chrome (VI)

La Fig.III.19 illustre l'effet du pH sur l'adsorption du chrome où on remarque que, dans la gamme de pH étudié entre 0.5 et 8.0 et dans les conditions opératoires (temps de contact=120 min, température= $20^{\circ}\text{C}$ , rapport solide-liquide=10 et concentration initiale =120 mg/L), le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à la valeur maximale ( $\text{pH} = 4.8-5.6$ ) puis décroît sensiblement au-delà de cette valeur. Cette diminution de l'efficacité d'adsorption au-delà de  $\text{pH} = 5.6$  est due à la présence d'espèces d'hydroxyde de chrome.

Huang et Wu [8] ont rapporté dans leur étude sur le charbon actif qu'une partie du chrome (VI) a été réduite en chrome (III). D'autre part la forte adsorption de chrome sur charbon actif dans la gamme de pH ( $2.5 \leq \text{pH} \leq 5.8$ ) peut être due à la neutralisation de la charge de surface par un excès d'ions  $\text{H}^+$ , et par conséquent facilitant la diffusion et l'adsorption des ions chrome (VI) [2]. Il est à noter que le coefficient de distribution,  $K_D$  augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à la valeur 5.6 puis décroît rapidement (Fig.III.19).

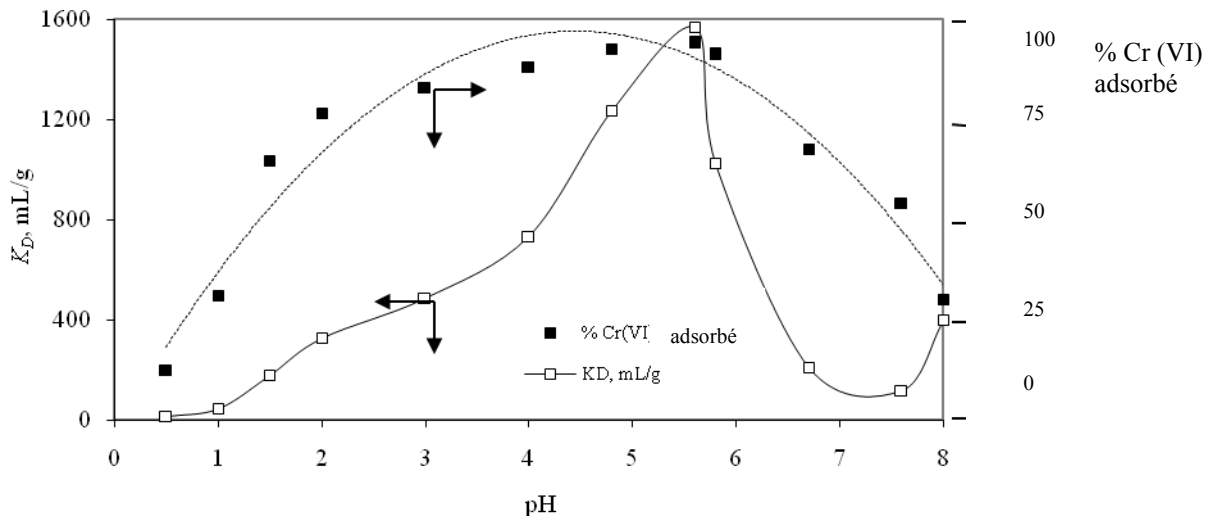


Fig.III.19. Effet du pH sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en (%).

### III.2.1.3. Effet de la concentration initiale de chrome (VI).

La gamme de concentration initiale du chrome ayant fait l'objet de l'étude varie entre 25 et 120  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les conditions opératoires utilisées sont:  $S/L = 10$ ,  $\text{pH} = 5.5$  and  $T = 20^\circ\text{C}$  et les résultats sont représentés par la Fig.III.20. Il est à remarquer que le rendement d'adsorption en chrome augmente avec la diminution de la concentration initiale et que le coefficient de distribution,  $K_D$  varie d'une manière identique (Fig.III.20).

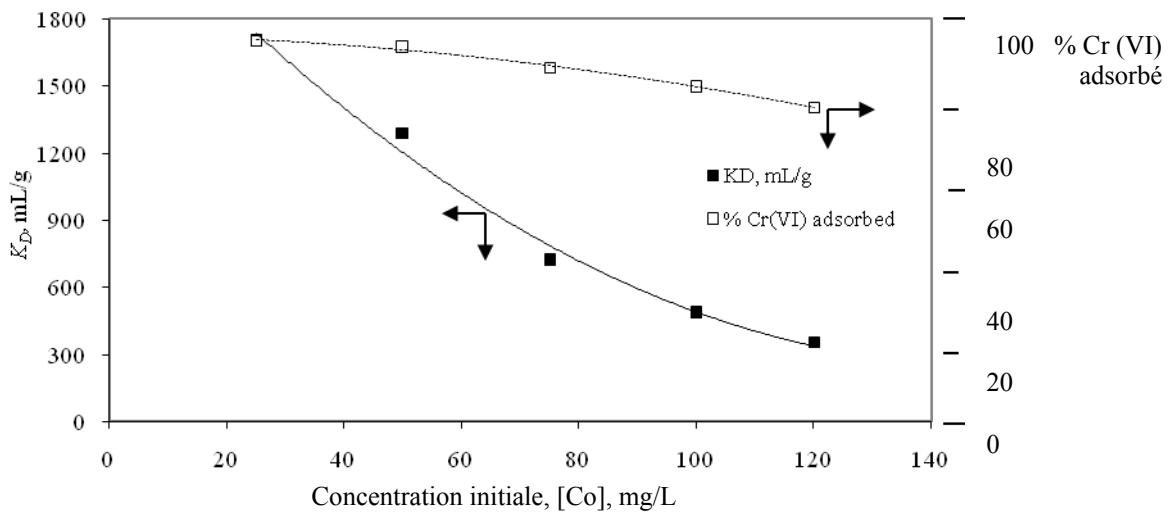


Fig.III.20. Effet de la concentration initiale en chrome (VI) sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en pourcent (%)

#### III.2.1.4. Effet du Rapport Solide/Liquide sur l'adsorption du chrome (VI)

Les conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet du rapport solide/liquide sont: la concentration initiale en chrome = 25 mg/L, pH = 5.5 and T = 20°C. Le rapport solide/liquide (S/L) a été varié entre 1 et 20. La Fig.III.21 illustre l'influence du rapport S/L sur l'adsorption du chrome(VI) où nous remarquons que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de S/L ce résultat est logique et est due aux grandes spécificités présentées par le charbon actif aux grandes valeurs du S/L. Cependant le coefficient de distribution  $K_D$  varie d'une manière inverse.

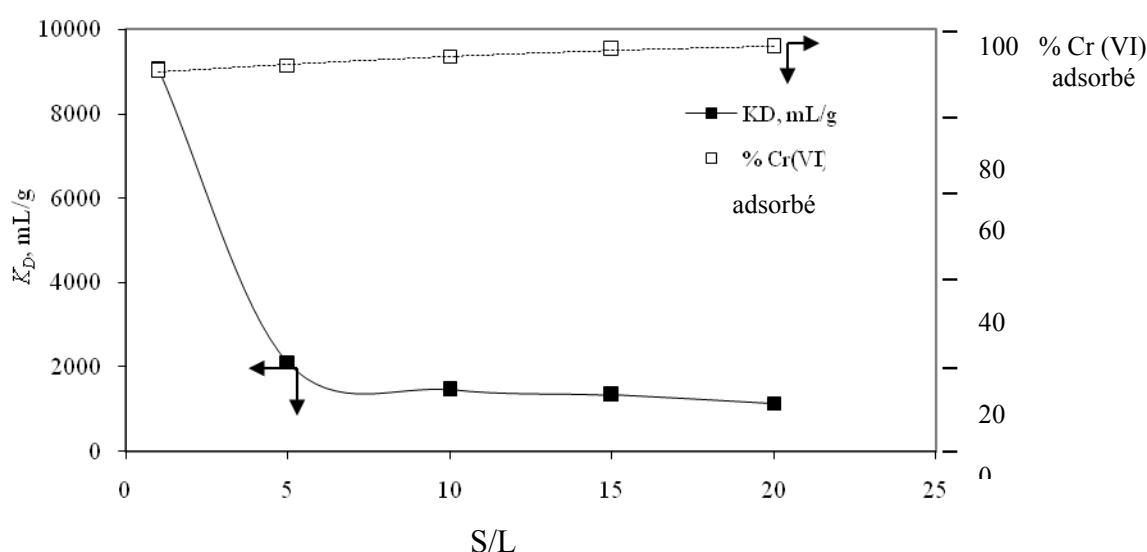


Fig.III.21. Effet du rapport solide/liquide sur le coefficient distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption du chrome (VI)

#### III.2.1.5 Effet de la température sur l'adsorption du chrome (VI)

L'influence de la température sur l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif a fait l'objet d'investigation dans la gamme entre 20 et 70°C aux conditions opératoires suivantes : pH=5.5, rapport solide-liquide = 20 et une concentration initiale = 120 mg/L. La Fig.III.22 montre que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température,

indiquant que le procédé est endothermique. Le coefficient de distribution,  $K_D$  varie d'une manière similaire (Fig.III.22).

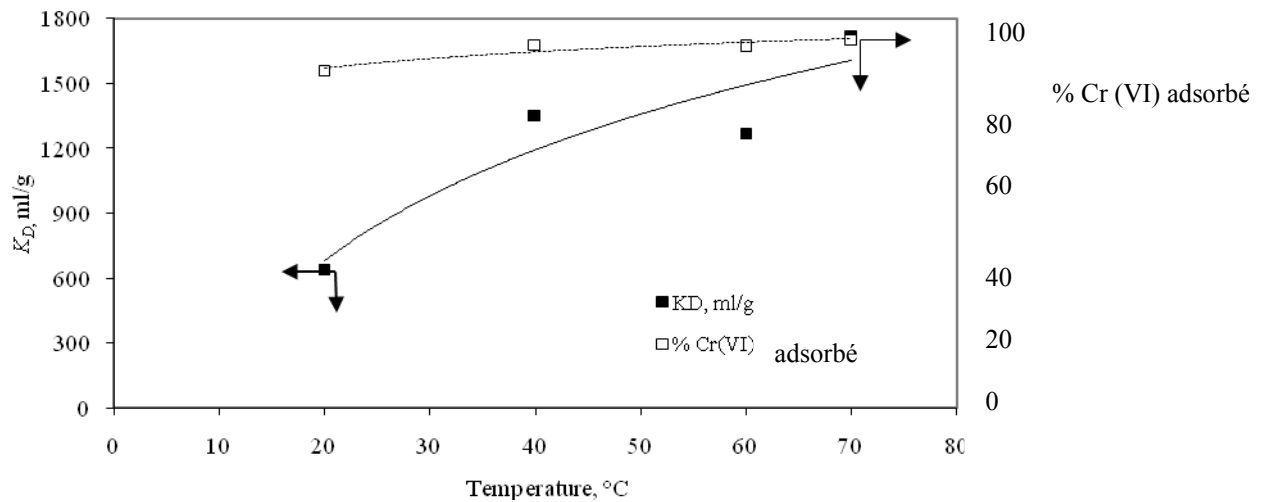


Fig.III.23. Effet de la température sur le coefficient de distribution  $K_D$  et le rendement d'adsorption en pourcent (%)

### III.2.2. Isotherme d'équilibre d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

Les données d'équilibres d'adsorption s'adaptent souvent aux isothermes de Freundlich et Langmuir [3-6].

Dans le but de déterminer les concentrations à l'équilibre  $C_e$  du chrome (VI), une étude d'adsorption a été réalisée à un temps de contact opératoire de 240 min malgré qu'il a été préalablement trouvé expérimentalement qu'un temps de 120 min était suffisant pour atteindre l'équilibre. Si les données d'adsorption suivent l'isotherme de Freundlich alors la régression linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  donne une équation qui permet de déterminer  $K_f$  et  $n$ . Alternativement, l'adsorption selon l'isotherme de Langmuir considère la dépendance de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  où, après linéarisation, les constantes  $Q_0$  and  $b$  sont déterminées. Les paramètres des deux modèles ainsi que leurs coefficients de corrélation respective sont représentés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7. Constantes de Freundlich et de Langmuir et concentrations d'équilibre du chrome (VI) théorique et expérimentale.

N°	Cr <sub>ini</sub> (mg/L)	Conditions d'adsorption (pH)	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				Concentrations en Cr (VI) à l'équilibre (mg/L)	
			LogK <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>o</sub> (mg/g)	b (L/g)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	Théo.	Exp.
1	150	0.5	2.32 <sup>(a)</sup>	-1.69 <sup>(a)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	148.64	131.25
2	150	1.0	2.32 <sup>(a)</sup>	-1.69 <sup>(a)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	85.45	103.50
3	150	1.5	2.32 <sup>(a)</sup>	-1.69 <sup>(a)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	42.82	53.90
4	150	2.0	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	23.47	35.10
5	150	3.0	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	19.97	25.65
6	150	4.0	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	18.06	18.00
7	150	4.8	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	16.80	11.25
8	150	5.6	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	16.43	9.00
9	150	5.8	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	17.16	13.35
10	150	6.7	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	33.90	48.60
11	150	7.6	2.32 <sup>(a)</sup>	-1.69 <sup>(a)</sup>	0.90	8.02 <sup>(e)</sup>	0.14 <sup>(e)</sup>	0.97	0.98	76.17	69.00
12	150	8.0	1.30 <sup>(b)</sup>	-7.03 <sup>(b)</sup>	0.95	1.03 <sup>(f)</sup>	0.02 <sup>(f)</sup>	0.90	0.99	21.37	30.00
concentration Initiale en chrome (mg/L)											
13	25	25	0.35	2.17	0.97	11.13	0.18	0.99	0.99	1.46	1.39
14	50	50	0.35	2.17	0.97	11.13	0.18	0.99	0.99	3.88	3.60
15	75	75	0.35	2.17	0.97	11.13	0.18	0.99	0.98	7.71	9.15
16	100	100	0.35	2.17	0.97	11.13	0.18	0.99	0.98	15.91	17.10
17	120	120	0.35	2.17	0.97	11.13	0.18	0.99	0.97	28.66	26.40
Rapport Solide- liquide											
18	25	1.0	0.74 <sup>(c)</sup>	0.20 <sup>(c)</sup>	0.97	2.13	0.34	0.92	0.99	2.67	2.48
19	25	5.0	0.74 <sup>(c)</sup>	0.20 <sup>(c)</sup>	0.83	2.13	0.34	0.92	0.99	2.00	2.16
20	25	10.0	0.07 <sup>(d)</sup>	0.68 <sup>(d)</sup>	0.97	2.13	0.34	0.92	0.99	1.53	1.61
21	25	15.0	0.07 <sup>(d)</sup>	0.68 <sup>(d)</sup>	0.83	2.13	0.34	0.92	0.99	1.24	1.19
22	25	20.0	0.07 <sup>(d)</sup>	0.68 <sup>(d)</sup>	0.97	2.13	0.34	0.92	0.99	1.05	1.05
Temperature (°C)											
23	120	20	1.14	-9.98	0.98	9.72	0.93	0.99	0.90	17.28	16.20
24	120	40	1.14	-9.98	0.98	9.72	0.93	0.99	0.90	8.29	8.28
25	120	60	1.14	-9.98	0.98	9.72	0.93	0.99	0.90	8.55	8.76
26	120	70	1.14	-9.98	0.98	9.72	0.93	0.99	0.90	7.52	6.60

Avec concentrations initiales de chrome, mg/L ;  $R^2$  facteur de corrélation ; <sup>(a)</sup>  $50 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 140 \text{ mg/L}$  ; <sup>(b)</sup>  $10 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 50 \text{ mg/L}$  ; <sup>(c)</sup>  $1.6 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 2.5 \text{ mg/L}$  ; <sup>(d)</sup>  $1.0 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 1.6 \text{ mg/L}$  ; <sup>(e)</sup>  $9.0 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 70 \text{ mg/L}$  ; <sup>(f)</sup>  $70 \text{ mg/L} \leq C_e \leq 135 \text{ mg/L}$ .

Celui-ci montre également les différentes conditions expérimentales d'adsorption. En comparant les coefficients de corrélation, on conclue que le modèle de Langmuir s'adapte mieux à nos résultats expérimentaux (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.90 dans la plupart des cas). L'utilisation du modèle de Langmuir nous a permis de déterminer les concentrations à l'équilibre du chrome (VI),  $C_e$  modélisées (théorique) et d'établir une comparaison avec les concentrations à l'équilibre du chrome (VI),  $C_e$  (expérimentales) pour chaque expérience. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur) dans la plupart des cas.

Ceci nous permet d'expliquer le procédé d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif par le mécanisme de la monocouche due principalement à la grande surface spécifique du charbon actif. Cependant, une seule monocouche d'adsorption a lieu sur sa surface. Selon Moulin et al. [7], Langmuir [8] et Hall et al. [9], les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être expliquées en terme d'un facteur de séparation adimensionnel,  $R_L$ .

Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur la nature de l'isotherme de Langmuir qui peut être : irréversible ( $R_L = 0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ) or défavorable ( $R_L > 1$ ).

Les valeurs de  $R_L$  sont montrées en Tableau III.7 indiquant que l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif est favorable dans tous les cas.

### ***III.2.3. Modélisation par planification factorielle de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif***

Dans le but d'optimiser le nombre d'essais dans le procédé d'adsorption, un plan factoriel complet à deux niveaux noté  $n^k$  a été utilisé où  $n$  = nombre de niveaux et  $k$  = nombre de facteurs étudiés (dans notre cas  $n = 2$  et  $k = 4$ ) d'où le total nombre total expériences requis pour cette étude est  $2^4$ . Le polynôme écrit sous forme condensée où  $Y$  est la variable réponse [10] :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots + a_{i\dots n} X_i X_j \dots X_k \quad (43)$$

Où  $a_0, a_1, a_2, a_3$  et  $a_4$  sont des coefficients linéaires,  $a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$  sont les termes d'interaction du second-ordre,  $a_{123}, a_{124}, a_{134}$  et  $a_{234}$  sont les termes d'interaction du troisième ordre et  $a_{1234}$  est le terme d'interaction du quatrième ordre.  $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$  sont des facteurs adimensionnels codés correspondant à la contribution du pH, de la concentration initial du chrome (VI), du rapport solide-liquide et de la température.

Les coefficients de régression sont calculés par les expressions :

$$a_0 = (\sum Y_i / N), \quad a_j = (\sum X_j Y_i) / N \quad a_{ij} = (\sum X_{ni} X_{ji}) Y_i / N$$

Les relations entre les valeurs codées et réelles sont les suivantes :

$$X_1 = (pH - pH_m) / \Delta pH \quad (44)$$

$$X_2 = (R - R_m) / \Delta R \quad (45)$$

$$X_3 = (C - C_m) / \Delta C \quad (46)$$

$$X_4 = (T - T_m) / \Delta T \quad (47)$$

$$\text{Où } pH_m = (pH_{sup} + pH_{inf}) / 2, \quad \Delta pH = (pH_{sup} - pH_{inf}) / 2,$$

$$R_m = (R_{sup} + R_{inf}) / 2, \quad \Delta R = (R_{sup} - R_{inf}) / 2,$$

$$C_m = (C_{sup} + C_{inf}) / 2, \quad \Delta C = (C_{sup} - C_{inf}) / 2,$$

$$T_m = (T_{sup} + T_{inf}) / 2, \quad \Delta T = (T_{sup} - T_{inf}) / 2$$

$pH_{sup}, pH_{inf}, R_{sup}, R_{inf}, C_{sup}, C_{inf}, T_{sup}$  et  $T_{inf}$  sont les valeurs maximales et minimales des quatre facteurs investigués et sont données au Tableau III.8.

Tableau III.8. Plans factoriels complets à deux niveaux  $2^4$  à quatre facteurs de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

Facteurs	Niveau bas	Niveau haut
pH (pH) ( $X_1$ )	1.5	5.5
concentration Initiale en chrome (C, mg/L) ( $X_2$ )	25	120
Rapport Solide/Liquide (R) ( $X_3$ )	1.0	20
Temperature (T, °C) ( $X_4$ )	20	70

La matrice d'expériences représentant les quatre variables réduites utilisées et les rendements d'adsorption ( $Y_{cr}$ ) en chrome (VI) expérimental et modélisé  $Y_{cr}^{th}$  est illustrée dans le Tableau III.9.

Tableau III.9. Matrice d'expériences des facteurs étudiés

Experiences	pH	$X_1$	C (mg/L)	$X_2$	R	$X_3$	T (°C)	$X_4$	$Y_{cr}^{exp}$ (%)	$Y_{cr}^{th}$ (%)
1	1.5	-1	25	-1	1	-1	20	-1	53.83	54.36
2	5.5	+1	25	-1	1	-1	20	-1	84.40	84.96
3	1.5	-1	120	+1	1	-1	20	-1	37.71	38.21
4	5.5	+1	120	+1	1	-1	20	-1	68.23	68.81
5	1.5	-1	25	-1	20	+1	20	-1	56.33	56.83
6	5.5	+1	25	-1	20	+1	20	-1	86.85	87.43

7	1.5	-1	120	+1	20	+1	20	-1	40.63	40.68
8	5.5	+1	120	+1	20	+1	20	-1	69.81	70.28
9	1.5	-1	25	-1	1	-1	70	+1	61.85	62.36
10	5.5	+1	25	-1	1	-1	70	+1	92.37	92.96
11	1.5	-1	120	+1	1	-1	70	+1	45.72	46.21
12	5.5	+1	120	+1	1	-1	70	+1	76.17	76.81
13	1.5	-1	25	-1	20	+1	70	+1	64.32	64.83
14	5.5	+1	25	-1	20	+1	70	+1	74.84	95.43
15	1.5	-1	120	+1	20	+1	70	+1	48.19	48.68
16	5.5	+1	120	+1	20	+1	70	+1	78.67	79.28

$Y_{cr}^{exp}$  and  $Y_{cr}^{th}$  représentent les rendements ou réponses expérimentaux et théoriques respectifs de l'adsorption en pourcent (%) du Cr(VI) sur charbon actif.

Après détermination des valeurs des coefficients calculés, Le polynôme (43) prend la forme développée suivante Eq. (48):

$$\begin{aligned}
 Y_{cr} = & 67.36 + 9.69X_1 - 8.35X_2 + 1.26X_3 + 4.00X_4 - 0.28X_1X_2 + 0.34X_1X_3 + 0.02X_1X_4 + \\
 & 0.00X_2X_3 - 0.31X_2X_4 + 0.90X_3X_4 + 0.28X_1X_2X_3 - 0.03X_1X_2X_4 + 2.50X_1X_3X_4 + 0.31X_2X_3X_4 \\
 & + 0.03X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned} \tag{48}$$

Où  $Y_{cr}$  = pourcentage de chrome (VI) adsorbé,  $X_1$  = pH,  $X_2$  = concentration initiale en chrome (VI) (mg/L),  $X_3$  = rapport Solide/Liquide et  $X_4$  = température (°C).

La signification de chaque coefficient a été évaluée par l'utilisation d'une propriété statistique appelée le test t de Student [10] où les termes insignifiants ont été négligés de l'Eq.(48).

L'équation de régression a été testée pour montrer l'adaptation des résultats après utilisation du second test F de Fisher [10] avec 95% d'intervalle de confiance.

Les coefficients significatifs pour l'adsorption du chrome (VI) sont montrés dans l'histogramme de la Fig.III.24.

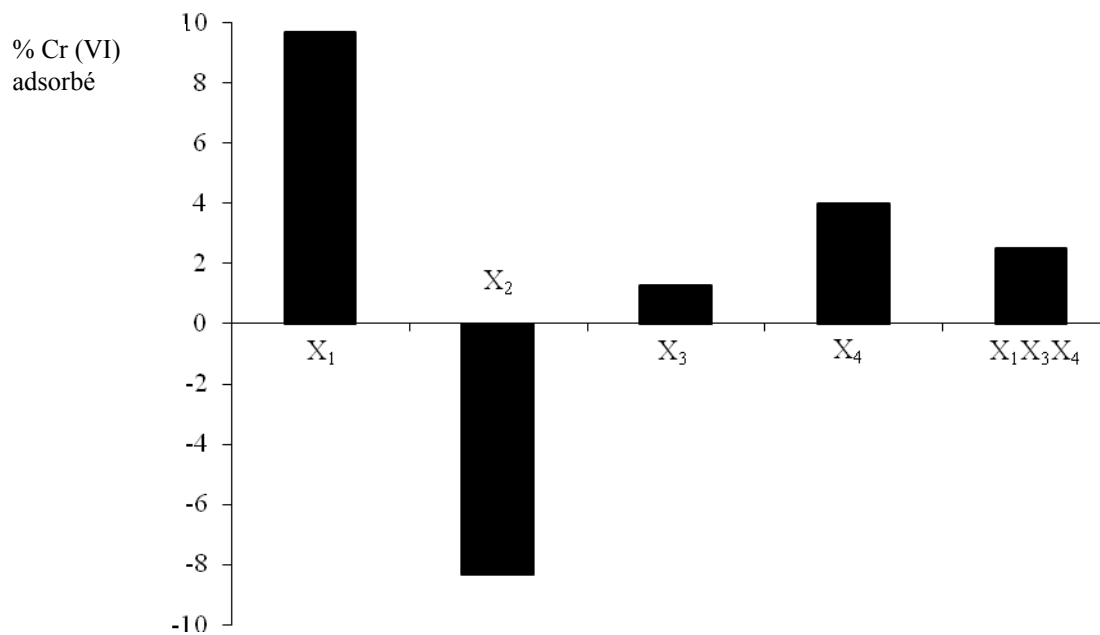


Fig. III.24. Principaux coefficients d'effets et d'interaction significatifs modélisés pour l'adsorption du chrome (VI)

Après élimination des coefficients non significatifs à 95% d'intervalle de confiance, L'équation de régression (48) s'écrit selon l'expression:

$$Y_{cr} = 67.36 + 9.69X_1 - 8.35X_2 + 1.26X_3 + 4.00X_4 + 2.50X_1X_3X_4 \quad (49)$$

Nous pouvons remarquer que le pH et la température ont la plus grande influence positive sur le rendement d'adsorption du chrome (VI), suivi par le rapport solide/liquide

ratio, tandis que la concentration initiale en chrome (VI) possède l'effet le plus négatif sur le procédé. Il est à noter que l'interaction pH – Rapport solide-liquide – Température a une influence positive.

La Fig.III.25 rapporte le diagramme de validation du modèle d'adsorption du chrome (VI) étudié avec la détermination des valeurs de la variance résiduelle  $S^2_{res}(1.08)$ .

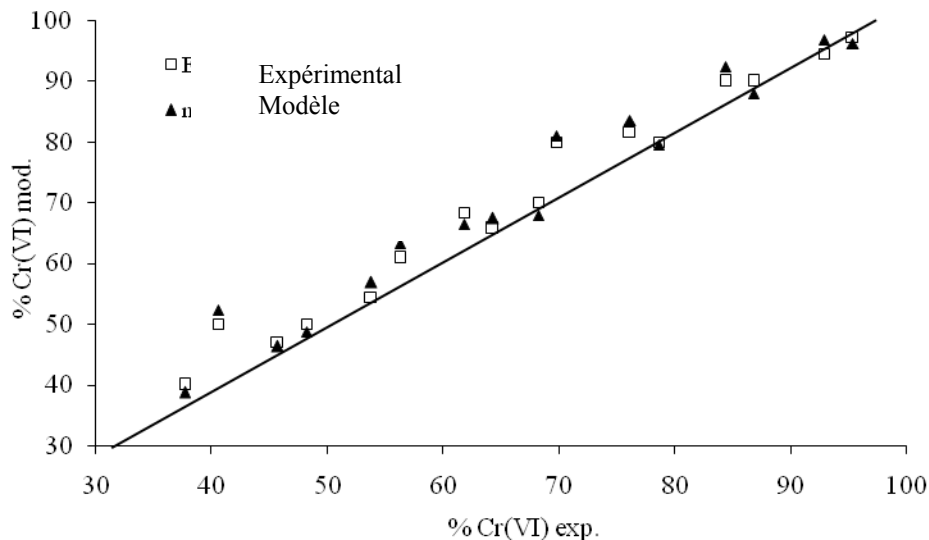


Fig.III.25. Diagramme de validation du modèle d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

Substituant les Eq.(44), (45), (46) et (47) dans l'Eq.(49), nous obtenons l'équation:

$$Y_{cr} = 46.28 + 7.2pH - 0.17C + 0.13R + 0.16T \quad (50)$$

### III.2.3.1. Optimisation des paramètres du procédé d'adsorption

Le but du développement du procédé est de déterminer les conditions optimales (pH, concentration initiale en chrome, C, rapport solide-liquide, R et la température T) à partir du modèle obtenu,  $Y_{cr} = 67.36 + 9.69X_1 - 8.35X_2 + 1.26X_3 + 4.00X_4 + 2.50X_1X_3X_4$ . Cette fonction objectif a été résolue par la méthode de Newton-Raphson [11].

Les valeurs obtenues sont,  $X_1 = 0.062$ ,  $X_2 = 0.1$ ,  $X_3 = -0.0055$ ,  $X_4 = -0.0085$ . En introduisant ces valeurs dans les équations (44), (45), (46) et (47), nous obtenons les conditions optimales suivantes:  $\text{pH} = 3.62$ ;  $C = 77.35 \text{ mg/L}$ ;  $R = 10.44$  ET  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### III.2.3.2. Application à un effluent réel de tannerie

Des échantillons réels de rejets de chrome (VI) d'effluents aqueux ont été collectés à partir du principal rejet de la tannerie de Rouïba (Est Alger, Algérie) et leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées et présentées dans le Tableau III.10.

Tableau III.10. Propriétés physico-chimiques de l'effluent aqueux de la tannerie de Rouïba (Est d'Alger).

pH	T, (°C)	Couleur,	matières				Turbidité, (NTU)	Concentrations
		(mg/L, Echelle Pt-Co)	OD, (mg/L)	DBO, (mg/L)	DCO, (mg/L)	Organiques (%)		de Chrome (VI) (mg/L)
5.80	20	1400	1.3	3200	25000	28	1800	130 – 150

Où : OD, oxygène dissout ; DBO, demande biochimique en oxygène ; DCO, demande chimique en oxygène ; NTU, unité néphélométrie de turbidité.

Après décantation et filtration pour l'élimination de la matière organique et la clarification de la solution, des essais d'adsorption de chrome (VI) ont été réalisées sur charbon actif utilisant les conditions optimales préalablement déterminées [12]. Il a été montré que le rendement obtenu dans l'adsorption du chrome (VI) est de 65.70%. Ce rendement modéré est du probablement à la co-adsorption de la matière organique réduisant ainsi le nombre de sites actifs [13].

### III.2.4. Modélisation cinétique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

L'étude de la dynamique d'adsorption décrit la vitesse de rétention du soluté et par conséquent cette vitesse contrôle le temps de séjour de l'adsorbat à l'interface solide solution. La cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif ont été analysé au moyen de divers modèles cinétiques tels que les modèles du pseudo premier ordre [14] du pseudo deuxième ordre [15] et de la diffusion intra particule [16-17]. La conformité des résultats entre les valeurs expérimentales obtenues et celles simulées par les modèles est exprimée par les coefficients de corrélation ( $R^2$ , valeurs proche de l'unité) qui décrivent le modèle le plus approprié qui gouverne la cinétique d'adsorption du chrome (VI) [18].

#### III.2.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Les valeurs de  $\text{Log}(q_e - q_t)$  sont corrélées en fonction de  $t$  et cette représentation graphique après régression linéaire permettra de déterminer  $k_{1ads}$  et  $q_e$  à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine respectivement (Fig.III.26).

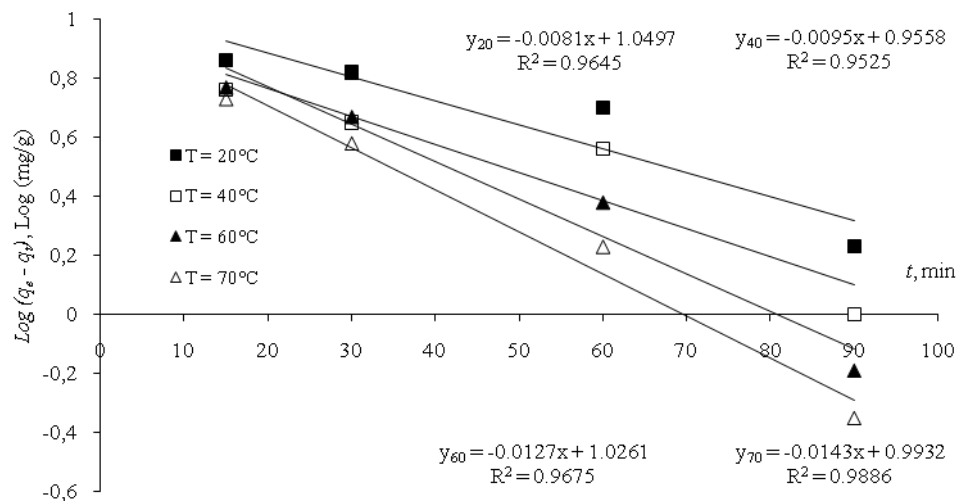


Fig.III.26. Détermination de la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre  $k_{1ads}$  et la capacité d'adsorption du chrome (VI) à l'équilibre,  $q_e$ .

#### ***III.2.4.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre***

La représentation graphique de  $(t/q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer après régression linéaire  $q_e$  et  $k_{2ads}$  à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine de la figure correspondante (Fig.III.27).

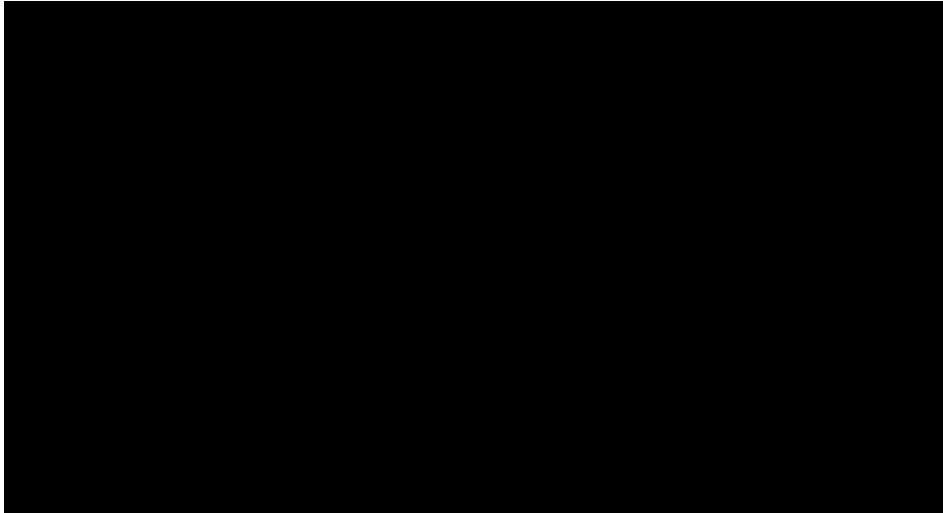


Fig .III.27. Détermination de la constante de vitesse du modèle du pseudo-deuxième ordre d'adsorption  $k_{2ads}$  et capacités d'adsorption du chrome (VI) à l'équilibre,  $q_e$ .

#### ***III.2.4.3. Modèle de la Diffusion intra particule***

Les valeurs des constantes de vitesse  $k_{id}$  sont déterminées à partir des ordonnées à l'origine des différentes représentations graphiques (Fig.III.28).

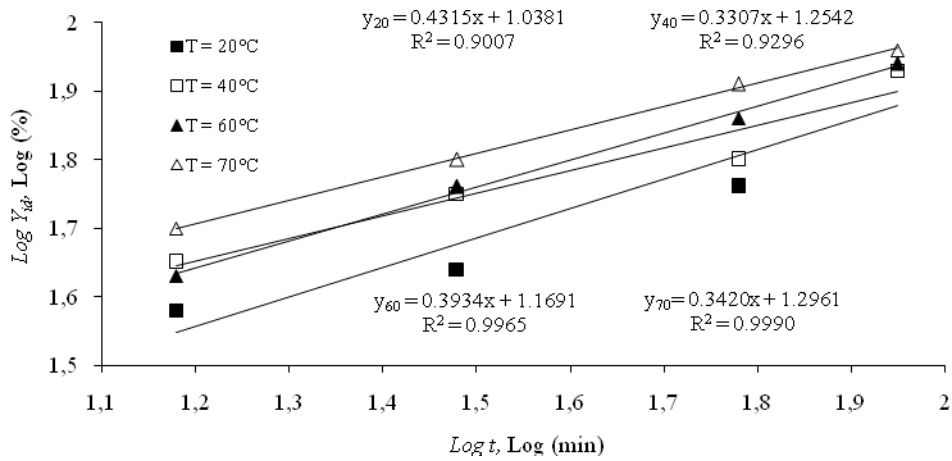


Fig.III.28. Détermination de la constant de vitesse du modèle intra particule  $k_{id}$  ( $\text{min}^{-1}$ )

Les coefficients de régression  $R^2$  obtenus nous permettent de conclure que le procédé de diffusion intra particule est l'étape limitante. De grandes valeurs de  $k_{id}$  illustrent une amélioration de la vitesse d'adsorption, ainsi qu'un meilleur mécanisme d'adsorption, lié à une plus forte liaison entre les ions de chrome (VI) et les particules d'adsorbant. Les valeurs des différentes constantes d'adsorption,  $k_{1ads}$  en fonction de la température sont représentées dans le Tableau III.11 où on remarque en effet que ces valeurs varient de  $1.96 \times 10^{-2}$  à  $3.29 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$  quand la température passe de 293.15 à 343.15K. L'examen détaillé de ces données montrent la prévalence du modèle du pseudo premier ordre.

Tableau III.11. Les constantes de vitesse d'adsorption du Cr (VI) sur charbon actif déterminées pour les différents modèles cinétiques étudiés à différentes températures

Temperature (K)	Pseudo premier ordre		Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra particule		
	$k_{1ads} \times 10^2$ (mn <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_{2ads} \times 10^3$ (g/mg mn).	$h \times 10^2$ (mg/g mn)	$R^2$	$k_{in}$ (mn <sup>-1</sup> )	$a$	$R^2$
293.15	1.96	0.96	1.77	32.81	0.85	10.92	0.43	0.90
313.15	2.25	0.95	3.62	51.58	0.93	17.95	0.33	0.93
333.15	2.93	0.96	3.00	51.46	0.98	14.76	0.39	0.98
343.15	3.29	0.98	3.68	64.74	0.99	19.77	0.34	0.99

#### III.2.4.4. Energie d'activation de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

L'énergie d'activation de l'adsorption,  $E_{ads}$  a été obtenue par l'utilisation de l'équation d'Arrhenius ( $k_{1ads} = k_0 \exp(-E_{ads}/RT)$ ). Les valeurs de  $\ln k_{1ads}$  sont portées en fonction de  $1/T$  et la Fig.III.29 illustre la régression linéaire de ces données.

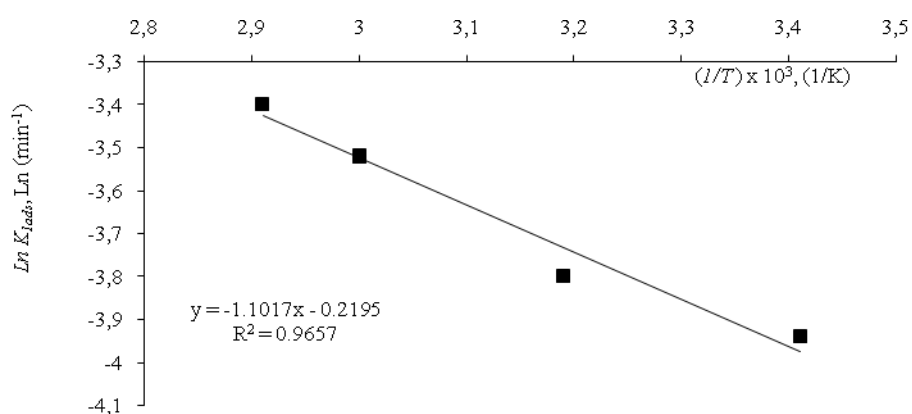


Fig.III.29. Détermination de l'énergie d'activation d'adsorption,  $E_{ads}$ .

Il découle de la relation entre  $k_{1ads}$  et  $T$  la représentation non linéaire de la loi d'Arrhenius écrite sous forme :

$$K_{1ads} = 0.80 \exp (- 9.16 / 8.314T) \quad (51)$$

De l'Eq.(51),  $k_o$  est égale  $0.80 \text{ min}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_{ads}$  a été déterminée et a été trouvée égale à  $9.16 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ . Cette faible valeur de l'énergie d'activation montre que le procédé d'adsorption est contrôlé par le mécanisme de diffusion [19]. Ceci confirme que le procédé d'adsorption du Cr (VI) sur charbon actif est de nature physique [20-21].

### III.2.5. Etude thermodynamique de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif

Les propriétés thermodynamiques obtenues pour le procédé d'adsorption ont été déterminées par utilisation de la loi de Van't Hoff combinée du premier et du deuxième principe de la thermodynamique [22].

Les expériences ont été effectuées aux températures 293.15K, 313.15K and 333.15K à une concentration initiale en chrome (VI) de 120 mg/L. Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  correspondent respectivement à la tangente et à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  et les résultats sont représentés par la Fig.III.30.

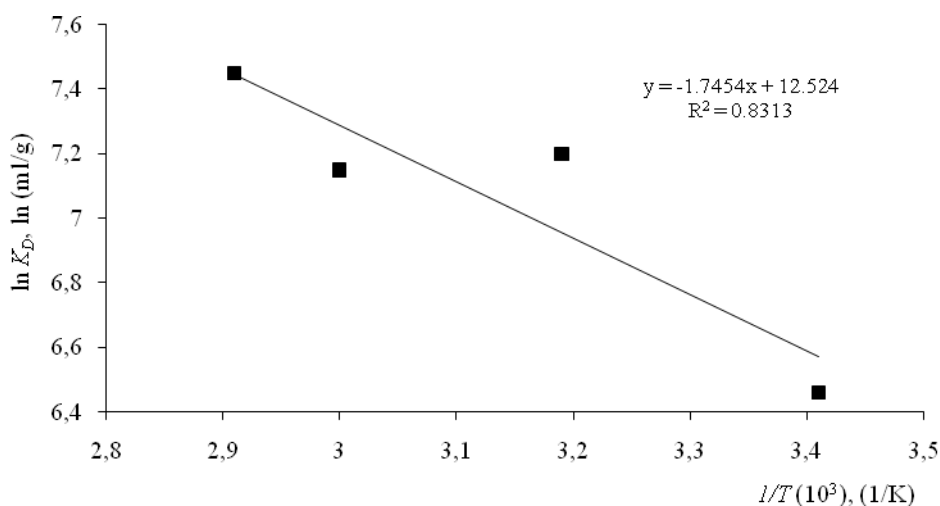


Fig.III.30. Détermination graphique de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  and  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  .

Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  ,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  and  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sont rapportées dans le Tableau III.12.

Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon activé

$C_o$ (mol/L)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/ mol K)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ ( kJ/mol)			
			293.15K	313.15K	333.15K	343.15K
$2.31 \times 10^{-3}$	$14.51 \times 10^{-3}$	104.12	-30.51	-32.60	-34.67	-35.71

En effet, la valeur positive de la variation d'enthalpie  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  du procédé d'adsorption confirme sa nature endothermique, la valeur positive de l'entropie d'adsorption  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  reflète l'affinité du charbon actif envers le chrome (VI) et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique la faisabilité du procédé ainsi que sa nature spontanée [23-24].

### III.2.6. Conclusion

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions majeures suivantes:

- Le charbon actif utilisé montre une haute sélectivité vis à vis du chrome (VI) à partir de solutions aqueuses.
- Les résultats expérimentaux ont été analysés par les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich. L'isotherme de Langmuir a montrée une meilleure compatibilité à nos résultats illustrés par un coefficient de corrélation de régression plus élevé, indiquant par l'applicabilité de la monocouche du chrome (VI) sur la surface de l'adsorbant.
- Nos résultats d'adsorption ont été également modélisés par l'utilisation des modèles du pseudo premier ordre, du pseudo deuxième ordre et du modèle de diffusion intra particule. Il a été trouvé que le modèle cinétique du pseudo premier ordre décrit le mieux la cinétique de notre étude.
- L'énergie d'activation d'adsorption,  $E_{ads}$  a été trouvée égale à  $9.16 \times 10^{-3}$  kJ/mol ce qui confirme que l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif est une physisorption; cette faible valeur de l'énergie d'activation indique que l'adsorption est contrôlée.
- Les plans d'expériences appliqués à l'adsorption du chrome (VI) sont un outil efficace pour quantifier les effets des paramètres étudiés. Le pH et la température sont les paramètres les plus significatifs affectant l'adsorption du chrome (VI), suivi par le rapport solide/liquide tandis que la concentration initiale de chrome (VI) possède un effet négatif sur le procédé. Cependant l'interaction pH – rapport solide-liquide– température a un faible effet positif.
- Les paramètres optimaux suivants: pH = 3.62; C = 77.35 mg/L; R = 10.44 et T = 45 °C ont été appliqués à l'effluent aqueux de la tannerie de Rouïba (Alger-Est) dans le but d'éliminer le chrome contenu dans cet effluent. Le rendement d'adsorption en chrome (VI) obtenu a été trouvé égal à 65.70%. Ce faible rendement est du principalement à la co-adsorption de la matière organique causant ainsi une réduction des sites actifs.

- Les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  and  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  de l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif montre la valeur positive de l'enthalpie standard d'adsorption,  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = 14.51 \times 10^{-3}$  kJ/mol qui confirme la nature endothermique du procédé d'adsorption, la valeur positive de l'entropie d'adsorption indique la spontanéité du procédé et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  indique sa faisabilité, favorable à hautes températures.

### III.2.7. Références bibliographiques

- [1] Huang. C.P, Wu. M.H.,. The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*. 11 (1977) 673-679.
- [2] V.K.Gupta., M. Gupta, S. Sharma,. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste, *Water Research*. 35(5) (2001) 1125-1134.
- [3] S. Prabha Mishra, G. Roy Chaudhury, Kinetics of zinc adsorption on charcoal. *J.Chem.Tech.Biotechnol*. 59 (1994) 359-464.
- [4] G.Astarita, Mass transfer with charcoal reactions, Ed. Elsevier. London. 1967.
- [5] S. Chegrouche, A.Mellah. S.Telmoune,. Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*, 31(7) (1997) 1733-1737.
- [6] A.Mellah, S.Chegrouche, The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, *Water Research*. 31 (1997) 621-629.
- [7] J.P.Moulin., D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, Transfert de matière, autres opérations compartimentées. Ed. Technique de l'ingénieur, J.1 074. 1-11, traité Génie des Procédés J1, Paris, France, 2004.
- [8] I.Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J.Am.Chem.Soc*. 40 (1918) 1361-1403.
- [9] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T.Vermeulen, Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant- pattern conditions. *Ind.Eng.Chem.Fund*. 5 (1966) 212-223.
- [10] S.Akhnazarova, V.Katarov,. Experiment Optimisation in Chemistry and Chemical Engineering, Ed. MIR Publishers, Moscow, 1982, pp. 151.
- [11] M.E.Davis, Numerical methods and modelling for chemical engineers. Virginia Polytechnic Institute and State University, Ed. John Wiley and Sons. USA. 1984.
- [12] **M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche and A. Mellah, Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chemical Engineering and Processing, Process Intensification*, 48 (2009) 38-47 (Top 25 hottest articles)**

- [13] A. Mellah, A. Silem, A. Boualia, R. Kada, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon : equilibrium study, Chem. Eng. Proc. 3 (1992) 191- 194.
- [14] S.Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. 24 (1898)1-39.
- [15] Y.S. Ho, G. McKay, D.A.J.Wase, C.F.Foster, Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. Adsorp. Sci. Technol. 18 (2000) 639-650.
- [16] S.K.Srivastava, R.Tyagi, N.Pant, Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. Water Research. 23 (1989)1161-1165.
- [17] W.J. Weber, J.M.Asce.Jr, J.C.Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 89 (1963) 31-59.
- [18] E. Demirbasa, M.Kobyab, E.Senturkb, T.Ozkana,. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water. S.A, 30 (4) (2004) 533-539.
- [19] S. Glasston, K.J.Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Eds McGraw-Hill, New York. 1941.
- [20] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley and Sons, New York. 1984.
- [21] D.O. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press-Lewis Publishers Boca Raton. 1998.
- [22] E. Oguz, Thermodynamic and kinetic investigations of  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorption on blast furnace slag. Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 62-67.
- [23] M. Saleem. M. Afzal, R. Qadeer, J. Hanif, Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions. Sep. Sci. Tech., 27(2) (1992) 239-253.
- [24] V.K. Gupta, D. Mohan, S.Sharma, Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste material . Sep. Sci.Technol. 33 (1998) 1331-1343

### **III.3. ADSORPTION DU STRONTIUM SUR CHARBON ACTIF**

L'objet de ce travail est l'étude de l'effet des paramètres tel que le pH, la concentration initiale de Sr (II), la taille des particules et la température sur l'adsorption du strontium sur charbon actif commercial, suivi d'une étude cinétique et d'équilibre. Les principales fonctions thermodynamiques ont été également étudiées et leurs valeurs rapportées.

#### **III.3.1. Etude paramétrique de l'adsorption du strontium (II) sur charbon actif**

La dynamique d'adsorption du Sr (II) a été considérée par l'étude de la variation des paramètres suivants : temps de contact de 1h à 8h, une gamme de taille des particule (70, 150 and 275  $\mu\text{m}$ ) , différentes concentrations initiales de strontium (10 , 100 and 200 mg/L), à différents pH ( $0.5 \pm 0.1$  -  $8.0 \pm 0.1$ ) et températures (293.15K, 313.15K and 333.15K).

Il est à noter que le procédé d'adsorption pourrait être décrit comme étant relativement lent durant les premières heures, suivi d'une rapide progression et d'une étape lente finale de stabilisation qui mène à l'équilibre. Des cinétiques similaires [1-2] ont été obtenues dans l'élimination du cadmium sur charbon actif et dans la biosorption. Ces auteurs ont suggéré d'un point de vue quantitatif que l'ensemble du procédé consiste en trois étapes tel que nous l'avons précédemment décrit. Ils ont attribué la lente cinétique initiale à la lente diffusion des cations de strontium dans la solution. Ensuite, l'étape rapide à une rapide diffusion des cations de la solution vers la surface externe du charbon actif (macro pores). Enfin, l'étape lente à la diffusion des cations à l'intérieur des pores du charbon actif (micropores) à cause de leurs gros volume avec un rayon ionique de 2.19 Å. Les résultats sont montrés dans les Fig.III.31 à III.34.

**a. Effet du pH sur l'adsorption du strontium (II)**

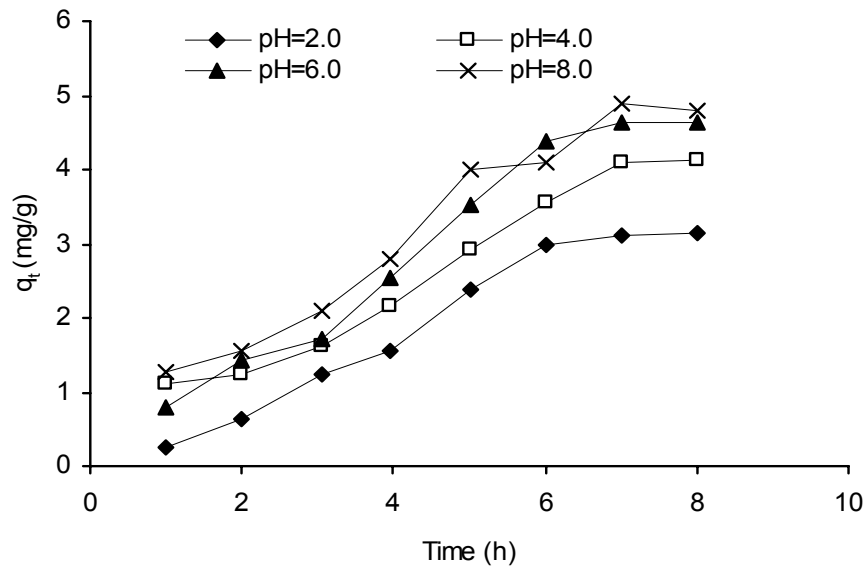


Fig.III.31. Effet du pH sur le rendement d'adsorption du Sr (II) sur charbon actif

**b. Effet de la température sur l'adsorption du strontium (II)**

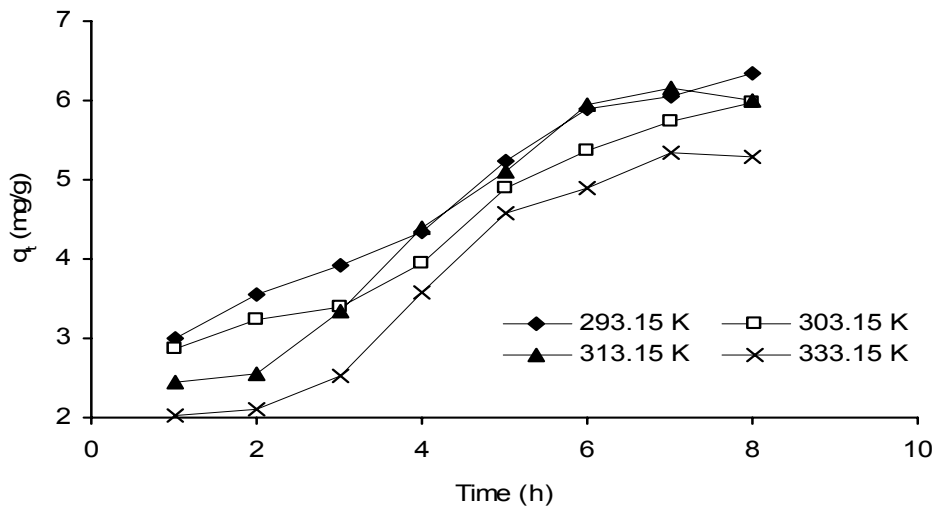


Fig.III.32. Effet de la température sur l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif

**c. Effet de la concentration initiale du strontium (II).**

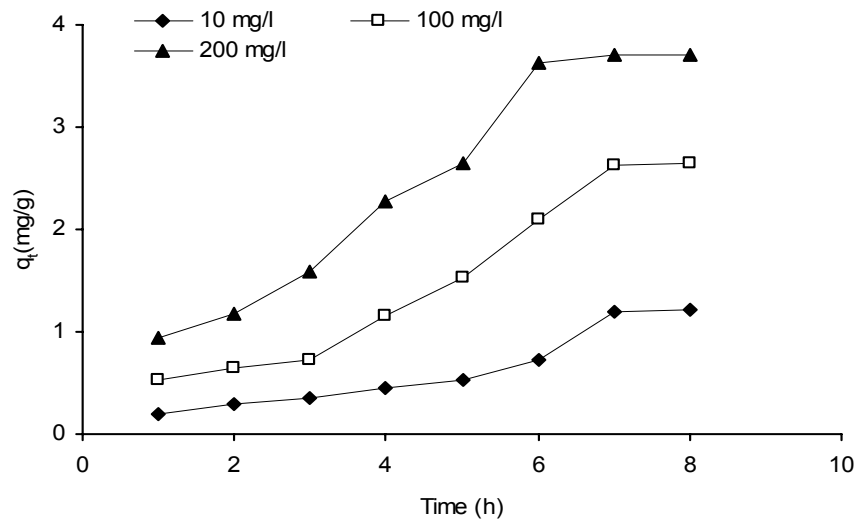


Fig.III.33. Effet de la concentration initiale du Sr (II) sur l'adsorption sur charbon actif.

**d. Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Sr (II)**

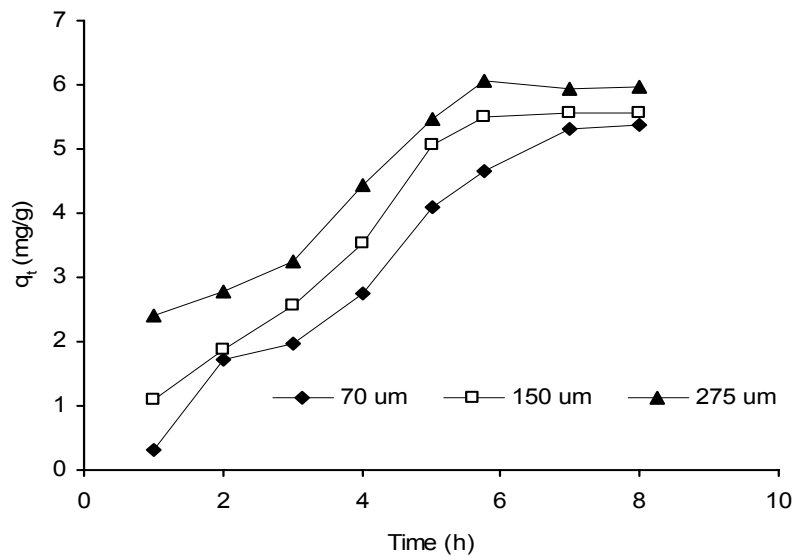


Fig.III.34. Effet de la taille des particules sur l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif

### III.3.2. Etude cinétique de l'adsorption du strontium (II) sur charbon actif

#### III.3.2.1. Etude paramétrique du modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de Lagergren a été appliqué pour la détermination des constantes de vitesse d'adsorption  $k_{1ads}$  en fonction des paramètres suivants : pH, température, concentration initiale et taille des particules du charbon actif utilisé. Les résultats sont présentés par les Fig.III.35 à III.38.

##### a. Effet du pH sur la cinétique du pseudo premier ordre

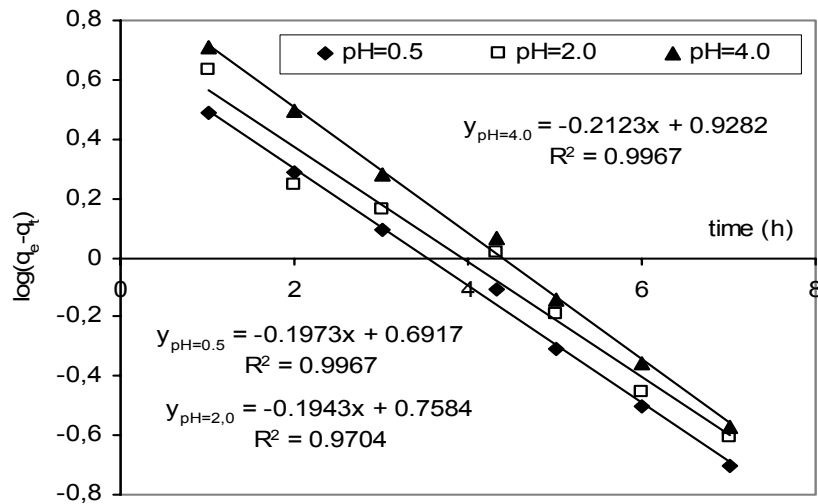


Fig.III.35. Effet du pH sur la cinétique du Pseudo premier ordre de l'adsorption du Sr (II)

**b. Effet de la température sur la cinétique du pseudo premier ordre**

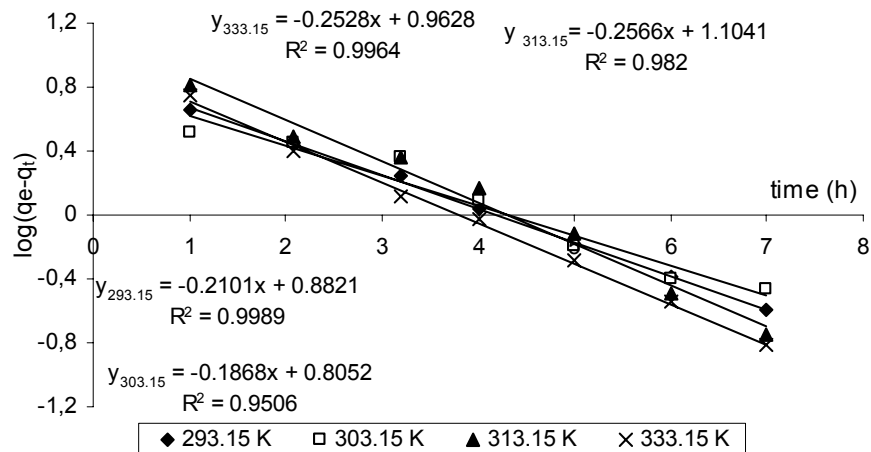


Fig.III.36. Effet de T (K) sur la cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Sr (II)

**c. Effet de la concentration initiale sur la cinétique du pseudo premier ordre**

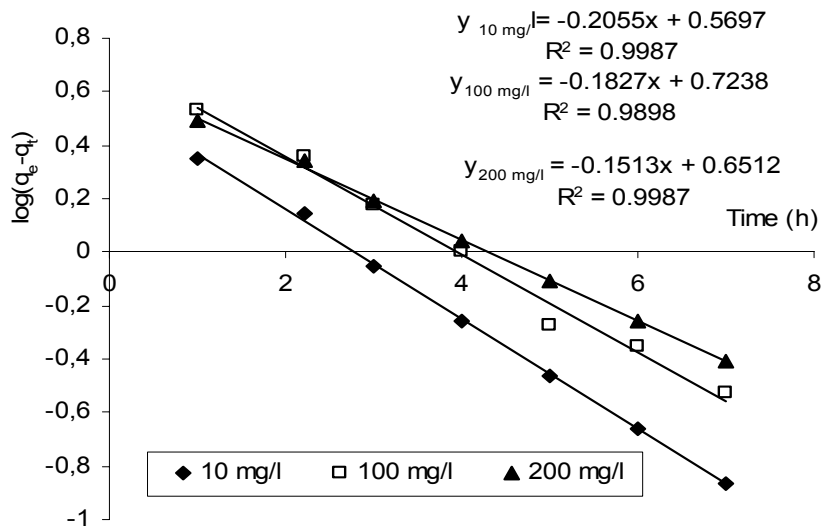


Fig.III.37. Effet de la concentration initiale sur la cinétique du pseudo- premier ordre d'adsorption du Sr (II)

#### d. Effet de la taille des particules sur la cinétique du pseudo premier ordre

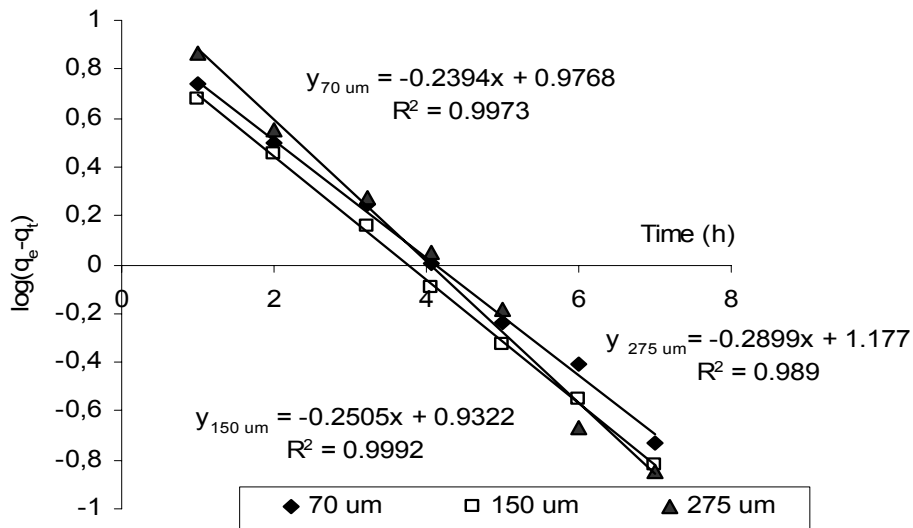


Fig.III.38. Effet de la taille des particules sur la cinétique du pseudo-premier- ordre de l'adsorption of Sr (II).

Les valeurs théoriques et empiriques des capacités d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  et les constantes de vitesses  $k_{\text{ads}}$  sont montrées dans le Tableau III.13. Il est à remarquer que les valeurs empiriques et expérimentales  $q_e$  sont très proches et que les valeurs  $k_{\text{ads}}$  sont relativement constantes pour tous les paramètres étudiés.

Tableau III.13. Capacités d'adsorption théorique et expérimentale à l'équilibre et constantes de vitesse du pseudo-premier ordre d'adsorption du Sr (II) sur charbon actif

Paramètres		$q_e(\text{exp.})$ (mg/g)	$q_e$ (théo.) (mg/g)	$K_{\text{ads}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	70	5.30	5.97	0.56
	150	6.14	6.40	0.60
	275	5.46	5.16	0.61
pH	0.5	2.16	1.95	0.45
	2.0	3.38	3.70	0.45
	4.0	4.36	4.55	0.48
	6.0	4.71	4.97	0.52
	8.0	5.38	5.80	0.51
Température (K)	293.15	6.21	6.43	0.51
	303.15	5.95	6.18	0.53
	313.15	6.05	6.36	0.52
	333.15	5.20	5.75	0.60
Concentration initiale en strontium ( mg/L)	10	1.40	1.97	0.47
	100	2.83	3.04	0.41
	200	4.18	4.60	0.34

L'adsorption du Sr (II) sur charbon actif s'adapte bien au modèle cinétique du pseudo premier ordre à cause de l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques des capacités d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ( $R^2 = 0.95$ ). Les valeurs des constantes de vitesse  $k_{\text{ads}}$  ont été

étudiées en fonction des paramètres suivants : pH, température, concentration initiale et taille des particules et sont données en Tableau III.13. Celle-ci montre que la constante de vitesse d'adsorption  $k_{ads}$  augmente avec l'augmentation de la taille des particules, de la température et du pH tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. La Fig.III.31 montre de hauts niveaux d'adsorption du strontium sur charbon actif entre les  $pH = 4. \pm 0.1$  et  $6. \pm 0.1$  indiquant une forte affinité pour les ions du strontium qui prédomine dans cette région. Cependant le  $pH 4. \pm 0.1$  a été pris comme paramètre opératoire pour le reste des expériences. Au-delà de la valeur du  $pH= 6.1 \pm 0.1$ , la précipitation apparaît ceci à cause de la formation des complexes en solution aqueuse ce qui diminue le rendement d'adsorption [3].

#### ***III.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation de la cinétique du pseudo premier ordre***

L'énergie d'activation  $E_a$  déterminée au moyen de l'équation d'Arrhenius a été trouvée égale à 3.042 kJ/mol (Fig.III.39), cette valeur est incluse dans la gamme des énergies rapportées : 0-40 kJ/mol [4-7]. Notre résultat confirme la nature physique de l'adsorption du strontium (II) sur charbon actif.

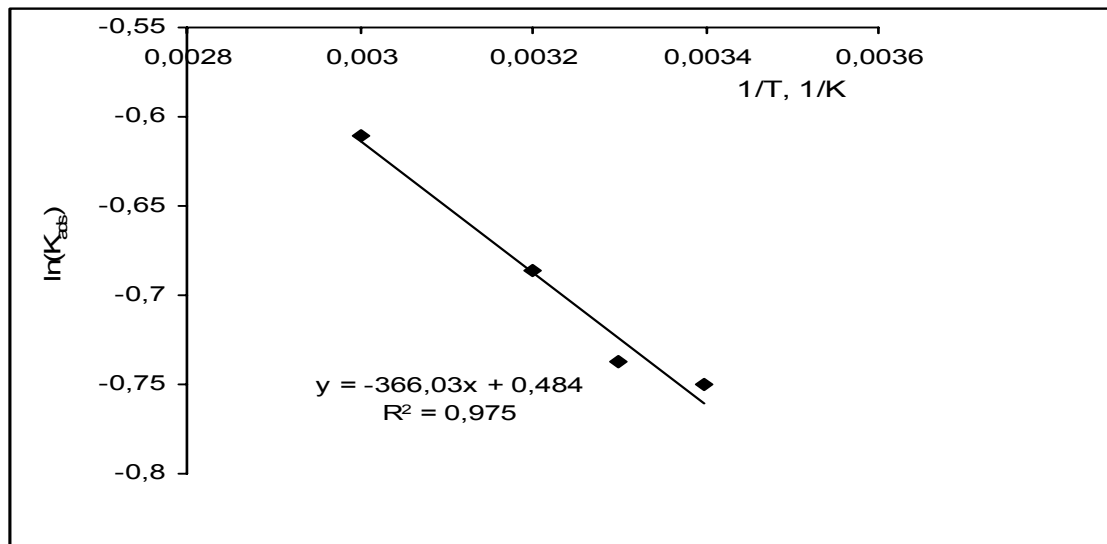


Fig.III.39. Détermination Graphique de l'énergie d'activation  $E_a$   
 (Concentration initiale = 100mg/L, température = 293.15K et taille des particules = 150  $\mu\text{m}$ ).

### *III.3.3. Détermination des propriétés d'équilibre, de transfert de masse et de thermodynamique*

#### *III.3.3.1. Isothermes de Langmuir*

La représentation graphique de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (Fig.III.40), après régression linéaire donnera une droite qui a pour tangente  $1/Q_0$  b et comme ordonné à l'origine  $1/Q_0$ .

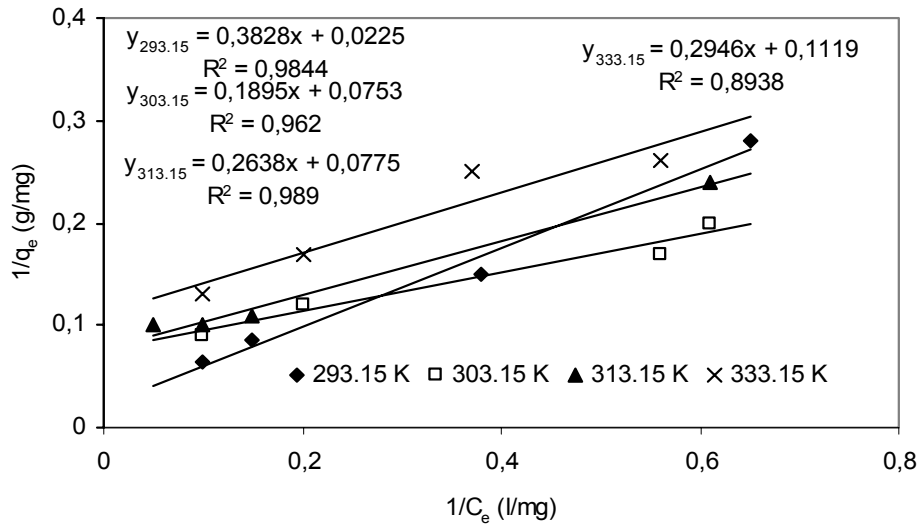


Fig.III.40. Isothermes de Langmuir d'adsorption du Sr(II) à différentes températures (Concentration Initiale = 100 mg/L, température = 293.15K et taille des particules = 150  $\mu\text{m}$ ).

Les valeurs des constantes de Langmuir sont montrées dans le Tableau III.14. Nous remarquons que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. Le modèle de Langmuir ne distingue pas l'adsorption de l'échange d'ion et le procédé global est considéré comme étant uniquement une adsorption.

Les valeurs du facteur  $R_L$  de l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif sont montrées dans le Tableau III.14, elles indiquent que le procédé est hautement favorable ( $R_L < 1$ ).

Tableau III.14 : Valeurs des paramètres de Langmuir  $Q_0$  et  $b$ , facteur de séparation adimensionnel  $R_L$ , coefficient de transfert de masse  $\beta_L$ , constante de vitesse d'adsorption  $K_{ads}$ , coefficients de diffusion effective  $D_i$ , constante preexponentielle  $D_0$ , énergie d'adsorption  $E_{ads}$ , entropie d'activation  $-\Delta S^\ddagger$ , enthalpie standard  $\Delta H^\circ_{ads}$ , entropie standard  $\Delta S^\circ_{ads}$  et énergie libre de Gibbs standard  $\Delta G^\circ_{ads}$  de l'adsorption du Sr (II) sur charbon actif.

T (K)		293.15	303.15	313.15	333.15
Paramètres de Langmuir	$Q_0 \times 10^4$ (mol/g)	5.07	1.51	2.27	1.02
	$b$ (L/mol)	0.66	4.45	3.31	4.22
facteur de Separation	$R_L$	0.998	0.994	0.996	0.995
coefficient de transfert de masse	$\beta_L \cdot 10^{12}$ (cm/s)	9.13	9.95	10.53	11.78
coefficient de diffusion Effective	$D_i \cdot 10^{14}$ (m <sup>2</sup> /s)	4.56	5.38	6.07	11.40
Constante preexponential	$D_0 \cdot 10^{11}$ (m <sup>2</sup> /s)	10.40			
Energie d'adsorption	$E_{ads}$ (kJ/mol)	8.25			
Entropie d'activation	$-\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)	145.13			
Enthalpie standard	$\Delta H^\circ_{ads} \cdot 10^3$ (kJ/ mol)	36.88			
Entropie standard	$\Delta S^\circ_{ads}$ (J/mol K)	125.44			
Energie libre de Gibbs standard	$\Delta G^\circ_{ads}$ (kJ/mol)	-36.61	-37.65	-39.24	-41.75

### III.3.3.2. Transfert de masse

Les représentations graphiques de l'expression  $\ln [C_t/C_o - 1/(1 + m k)]$  en fonction du temps  $t$  à différentes températures permettent la détermination des coefficients de transfert de masse  $\beta_L$  à différentes (Tableau III.14). Ces valeurs indiquent une faible vitesse de transfert de masse du procédé d'adsorption des ions Sr (II) sur charbon actif.

### III.3.3.3. Détermination du coefficient effectif de diffusion intra granulaire, énergie d'adsorption et entropie d'activation

La représentation graphique de  $\ln [1-F(t)^2]$  en fonction du temps  $t$  et après régression linéaire donnera comme tangente l'expression  $D_i \pi^2 / r_o^2$  comme représenté dans la Fig.III.41. La régression linéaire de  $\log D_i$  en fonction de  $1/T$  du strontium (II) permet l'utilisation de l'équation d'Arrhenius pour la détermination de  $D_o$  et  $E_{ads}$  à partir de la tangente et de l'ordonnée à l'origine (Fig.III.41). Les valeurs de  $D_o$  sont utilisées ultérieurement pour le calcul de l'entropie d'activation  $\Delta S^\#$  de l'adsorption du strontium (II).

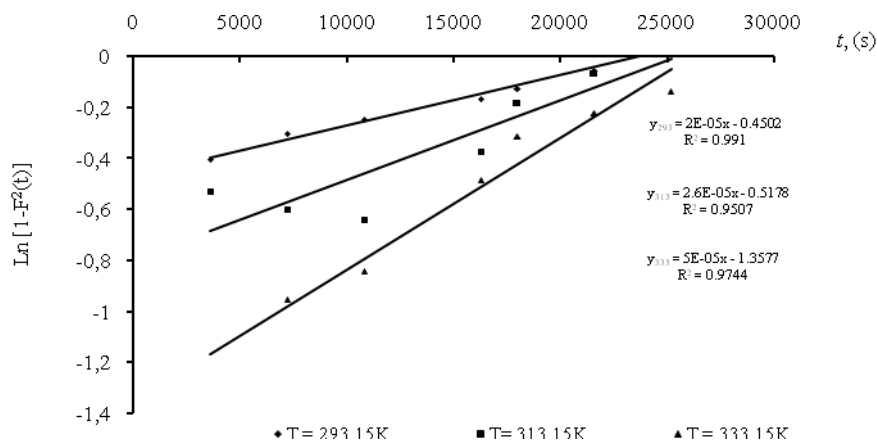


Fig.III.41.  $\ln[1-F(t)^2]$  en fonction du temps  $t$ . Concentration initiale de strontium = 100 mg/L,  $\text{pH} = 4.0 \pm 0.1$  et taille des particules = 150  $\mu\text{m}$ )

Les valeurs obtenues de  $D_i$ ,  $D_o$ ,  $E_{ads}$  et  $\Delta S^\#$  sont données dans le Tableau III.14. Ces résultats montrent que les coefficients de diffusion  $D_i$  augmentent avec l'augmentation de la température. Ceci nous permet de conclure que le mécanisme de diffusion intra granulaire est de grande importance dans la détermination de la vitesse globale d'adsorption du strontium. Les valeurs négatives de l'entropie d'activation  $\Delta S^\#$  indiquent qu'aucun changement dans la structure interne du charbon actif n'a eu lieu durant l'adsorption du Sr (II) [8-9]. L'énergie d'activation  $E_a$ , calculé par l'équation, d'Arrhenius a été trouvée égale à 3.042 kJ/mol, inférieure à l'énergie d'adsorption  $E_{ads}$  (8.27 kJ/mol).

#### **III.3.3.4. Etude thermodynamique**

Les expériences ont été réalisées aux températures suivantes 293.15, 303.15, 313.15 et 333.15K à la concentration initiale en strontium de 100 mg/. Les valeurs de  $\Delta H^\circ_{ads}$  et  $\Delta S^\circ_{ads}$  ont été calculées à partir des tangentes et des ordonnées à l'origine après régression linéaire du coefficient de distribution  $\ln K_D$  en fonction de la température  $1/T$ .

Les valeurs de  $\Delta H^\circ_{ads}$ ,  $\Delta S^\circ_{ads}$  and  $\Delta G^\circ_{ads}$  sont rapportées dans Tableau III.14. En effet, La valeur positive de la variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ_{ads}$  du procédé confirme la nature endothermique du procédé, la valeur positive de l'entropie d'adsorption  $\Delta S^\circ_{ads}$  reflète l'affinité du charbon actif vis-à-vis du strontium (II) et la valeur négative de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ_{ads}$  indique que le procédé d'adsorption est spontané et plus favorable aux basses températures [10-11].

#### **III.3.4. Conclusion**

Selon les résultats obtenus dans notre étude d'adsorption du strontium (II) sur charbon actif nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le charbon actif commercial étudié a été trouvé comme un adsorbant efficace dans l'adsorption du strontium (II) en solution, aqueuse
- La température a un effet inverse sur le rendement d'adsorption du strontium (II).
- La cinétique d'adsorption a été modélisée utilisant le modèle du pseudo-premier ordre qui montre une bonne adaptation à nos résultats

- L'énergie d'activation  $E_a$  calculée selon l'équation d'Arrhenius a été trouvée égale à 3.042 kJ/mol. Indiquant la nature physique de l'adsorption du strontium (II) sur le charbon actif.
- La valeur obtenue du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  ( $R_L < 1$ ) montre une affinité du charbon actif pour le Sr (II) en solutions aqueuse.
- Le mécanisme de diffusion intra particule est d'une grande importance dans la détermination du coefficient global de l'élimination du Sr (II) et l'entropie négative d'activation  $\Delta S^\ddagger$  indique pas de changement significatif ayant eu lieu dans la structure interne du charbon actif durant l'adsorption du Sr (II).
- L'influence de la température a été utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ_{ads}$ ,  $\Delta S^\circ_{ads}$  et  $\Delta G^\circ_{ads}$ . la valeur positive de la variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ_{ads}$  confirme la nature endothermique du procédé, la valeur positive de l'entropie d'adsorption  $\Delta S^\circ_{ads}$  reflète l'affinité de l'adsorbant envers Sr (II) et les valeurs négative de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ_{ads}$  indique que le procédé d'adsorption est spontané et favorisé aux basses températures .

### III.3.5. Références bibliographiques

- [1] A.D. Souza, P.S. Pina, V.A. Leao, C.A. Silva and P.F. Siqueira. The leaching kinetics of a zinc sulphite concentrate in acid ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 89 (1-2) (2007) 72-81.
- [2] C. Vilmal Srivastava, Mahadeva M. Swamy, Indra D. Mall, Basheswar Prasad, Indra M. Mishra. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects* 272(2006) 89-104.
- [3] E. Oguz. Thermodynamic and kinetic investigations of  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorption on blast furnace slag. *Journal of Colloid and Interface Science*. 281 (2005) 62-67.
- [4] S. Glasston, K.J. Laidler, H. Eyring. *The theory of rate processes*. Eds McGraw-Hill, New York, 1941.
- [5] F.C. Wu, R.Lingseng, R.S. Juang. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. 35 (3) (2001) 613-618.
- [6] D.O. Cooney. *Adsorption design for wastewater treatment*. Ed. CRC Press-Lewis Publishers Boca Raton, 1998.
- [7] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli. Transfert de matière, autres opérations compartimentées. Ed. *Technique de l'ingénieur*, J.1 074. 1-11, traité Génie des Procédés J1, Paris, France, 2004.
- [8] G.E. Boyd, A.E. Adamson, L.S. Meyers. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II kinetics. *J.Am.Chem.Soc.* 69 (1947) 2836-2848.
- [9] V.K. Gupta, A. Rastogi, M.K. Dwivedi, D. Mohan. Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slag - A blast furnace waste material. *Sep.Sci.Tech.* 32(17) (1997) 2883-2912.
- [10] V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- an aluminium industry waste. *Water Research*. 35(5) (2001) 1125-1134.
- [11] **A. Mellah, S. Chegrouche and M Barkat. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic, thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2006) 434-441.**

### III.4. ADSORPTION DU CADMIUM (II) SUR ZEOLITE NaP1

Des essais d'adsorption en batch sont effectués dans le but d'étudier l'effet de certains paramètres opératoires, qui peuvent influencer sur le rendement d'adsorption du cadmium  $Cd^{+2}$  par la zéolithe NaP1. Ces paramètres sont le pH initial de la solution, la concentration initiale  $C_0$ , le rapport R solide liquide et la température T.

#### III.4.1 Etude paramétrique de l'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1

##### III.4.1.1. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur la zéolithe NaP1 est montrée par la Fig.III.43.

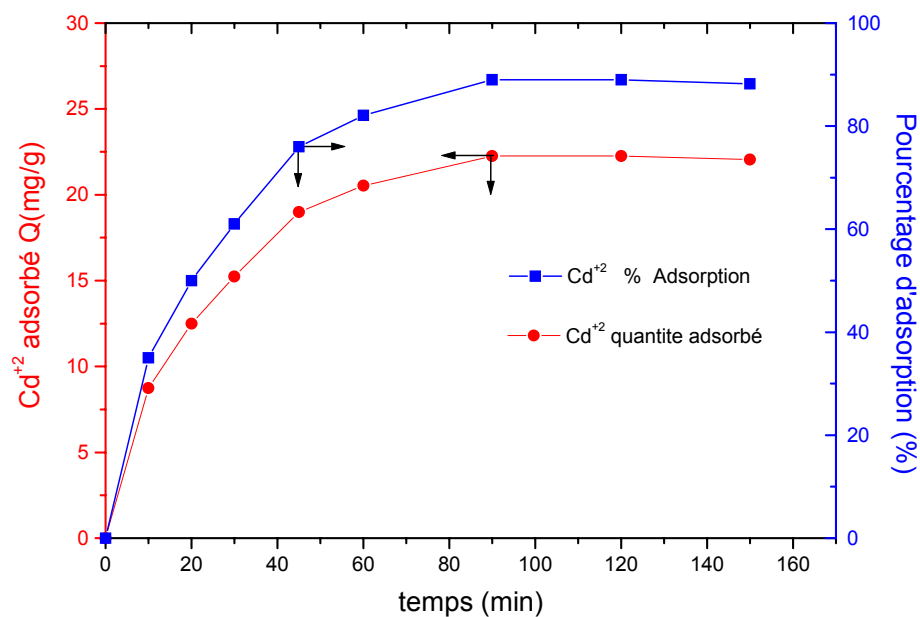


Fig.III.43. Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium

Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du cadmium sur la zéolithe NaP1 est rapide dans les 40 premières minutes. Pendant les premières 20 minutes, plus de 50 % de cadmium a été adsorbé. Après 40 minutes, la vitesse devient légèrement plus lente jusqu'à 90 mn qui correspondent au temps d'équilibre avec 85 % de cadmium adsorbé

(23 mg/g). Après ce temps, la quantité adsorbée du cadmium sur la zéolithe NaP1 reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat. Nous concluons que le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre est 90 min. Ce résultat est similaire avec les travaux de Kocaoba et al. [1] sur la rétention de métaux lourds à l'aide d'une zéolithe.

### III.4.1.2. influence du pH

Le pH de la solution a été ajusté avant adsorption par addition des gouttes d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à (0,1 N) ou hydroxyde de potassium  $\text{KOH}$  à (0,1 N) pour obtenir les valeurs de pH désiré. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du cadmium sur la zéolithes NaP1, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 11. Les résultats obtenus à l'équilibre sont présentés sur la Fig.III.44.

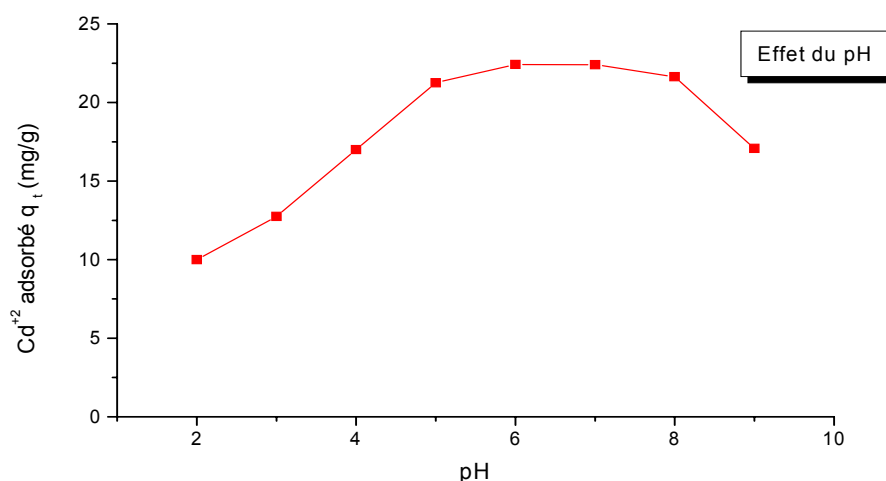


Fig.III.44. Effet du pH sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  sur la zéolithe Na-P1

Cette courbe montre que l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{+2}$  est influencée de manière importante par le pH initial de la solution aqueuse. L'analyse de ces résultats montre que la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{+2}$  sur la zéolithe NaP1 augmente avec l'augmentation du pH. Quand le pH varie entre 2 et 8 la quantité du  $\text{Cd}^{+2}$  adsorbée varie de l'ordre de 10 à 22 (mg/g). A pH très acide, la quantité du  $\text{Cd}^{+2}$  adsorbée est faible. On remarque que l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  sur la zéolithe NaP1 est de 10 (mg/g) à pH égal à 2, suivi d'une augmentation légère de

12.8 (mg/g) à un pH égal à 3. Au delà d'une valeur de pH = 5, l'adsorption est maximale et reste presque constante jusqu'à une valeur de pH proche de 8 (23 (mg/g)). Ensuite la quantité du  $\text{Cd}^{+2}$  adsorbée diminue à 17 (mg/g) pour une valeur de pH égale à 11. Ceci est du à la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

Le pH égale à 6.a été considéré comme pH opératoire pour les expériences ultérieures

### III.4.1.3. Effet du Rapport solide/liquide

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de zéolithe NaP1 nécessaire pour éliminer le maximum de cadmium  $\text{Cd}^{+2}$ . Les essais d'adsorption ont été menés à pH = 6 en utilisant un volume constant de solution (100 ml) et une concentration de cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  égale à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le rapport solide liquide varie de 0,5 à 2,5 et les résultats sont illustrés par la Fig.III.45.

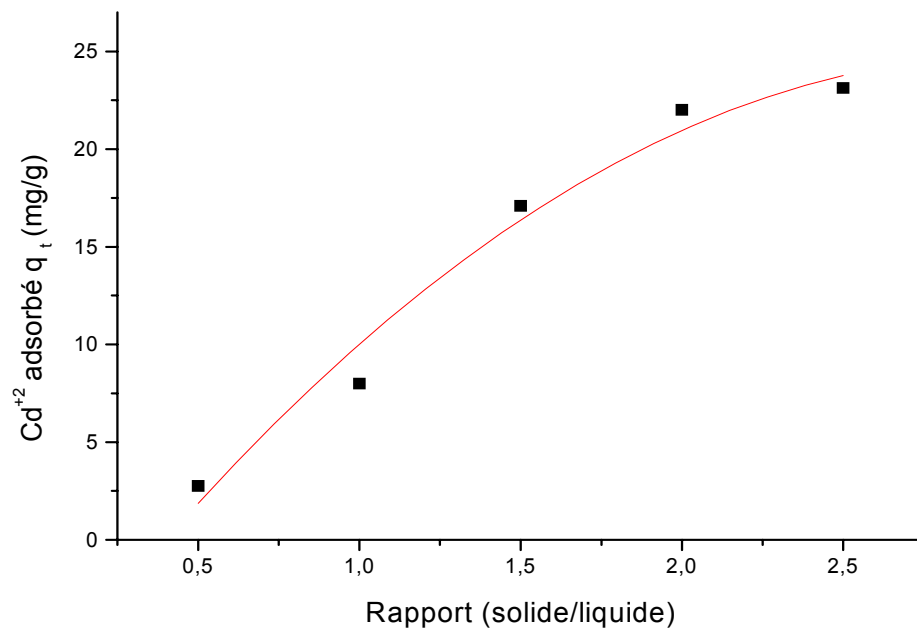


Fig.III.45. Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

Cette courbe montre que la quantité du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbant est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau

adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de  $\text{Cd}^{+2}$ . Par ailleurs, on note une augmentation rapide de la quantité de  $\text{Cd}^{+2}$  adsorbée de 2.7 à 17 (mg/g) lorsque le rapport solide liquide augmente de 0,5 à 1,5. Ensuite il y a une augmentation légère jusqu'à 22 (mg/g) pour un rapport solide liquide égale à 2,5.

#### III.4.1.4. Influence de la concentration initiale

Un des paramètres les plus importants qui peut influencer le comportement d'adsorption est la concentration initiale de la solution. Pour étudier l'influence de la concentration initiale, nous avons réalisé une série d'expérience en batch à la température ambiante sur les échantillons des zéolithes NaP1 et à un rapport solide liquide de 2. Nous avons varié la concentration initiale dans l'intervalle 50 à 200 mg/L et les résultats sont illustrés par la Fig.III.46.

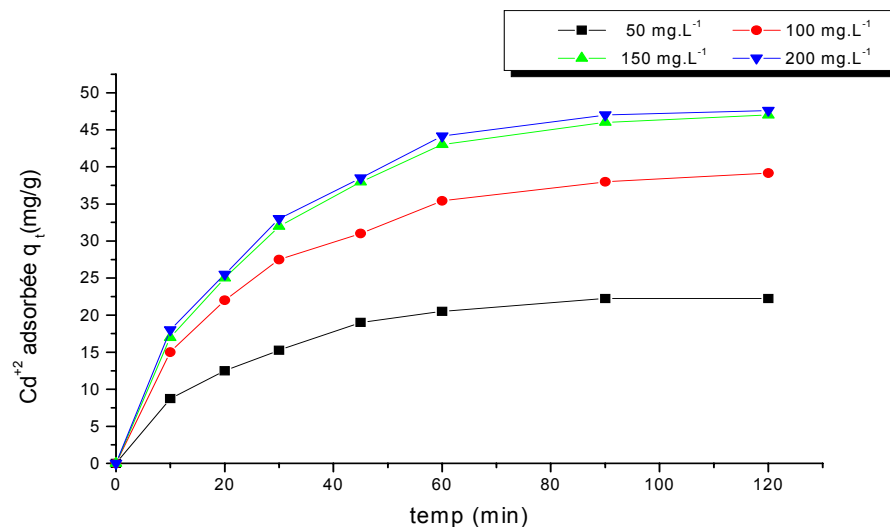


Fig.III.46. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  sur la zéolithe NaP1.

Nous constatons que les courbes obtenues à différentes concentrations ont toutes les mêmes allures. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de  $\text{Cd}^{+2}$ . Cette quantité adsorbée subie une augmentation de 22 à 47 (mg/g) lorsque la concentration augmente de 50 mg/L à 150 mg.L<sup>-1</sup>. Par contre, le rendement

d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration comme le montre la Fig.III.47.

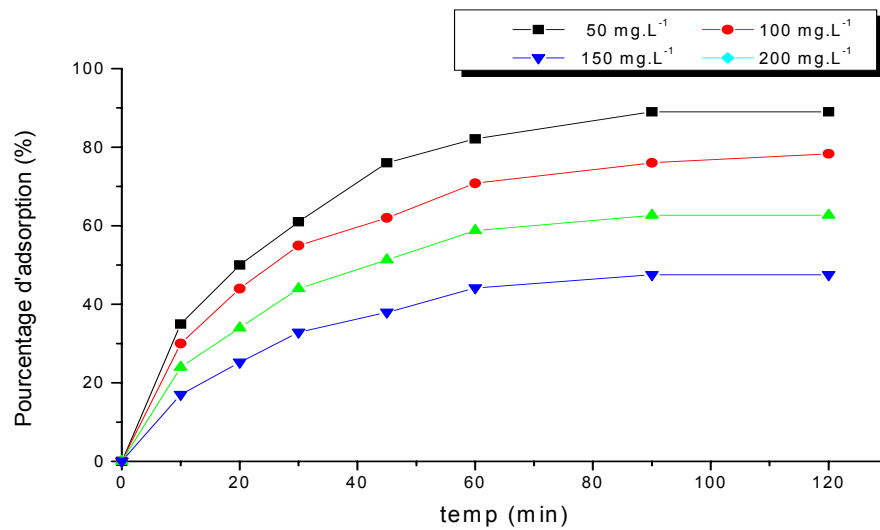


Fig.III.47. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe NaP1

La concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  de 50 mg/L a été retenue pour l'étude des autres paramètres.

#### ***III.4.1.5. Influence de la température***

Pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 sous l'effet de la température, nous avons réalisé une série d'expériences à des températures comprises entre 25 et 50°C. Nous avons maintenu constant tous les autres paramètres : concentration de la solution de cadmium, 50 mg/L ; pH, 6 et rapport (solide liquide), 2. La Fig.III.48 représente l'effet de la température sur la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{2+}$ .

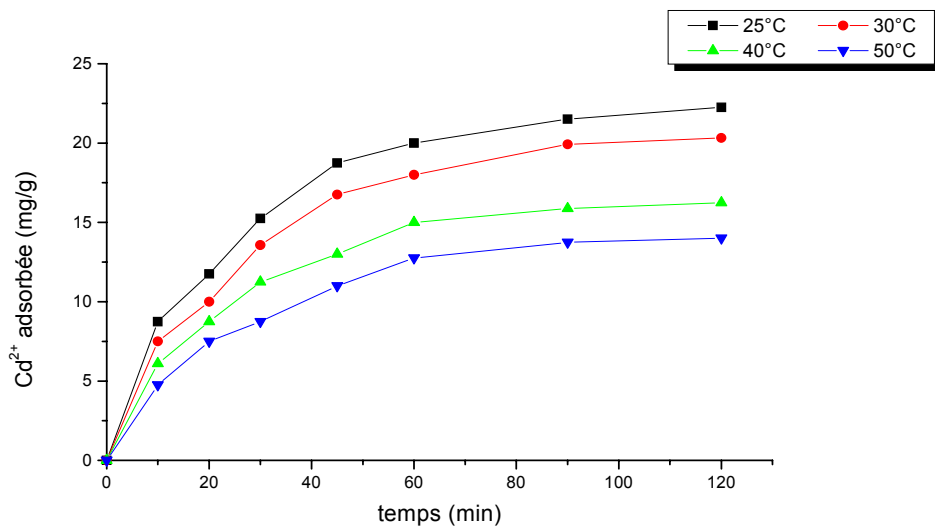


Figure III.48. Effet de la température sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{+2}$  sur la zéolithe Na-P1.

Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude permettent de vérifier que la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{+2}$  diminue avec l'augmentation de la température. Le traitement de ces résultats montre que la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{+2}$  est observée à la température ambiante de 25 °C.

#### III.4.2. Etude des isothermes d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1

Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich (**D-R**) ont été appliquées pour l'étude de l'équilibre d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 et les résultats sont représentés par les Fig.III.49 à III.51.

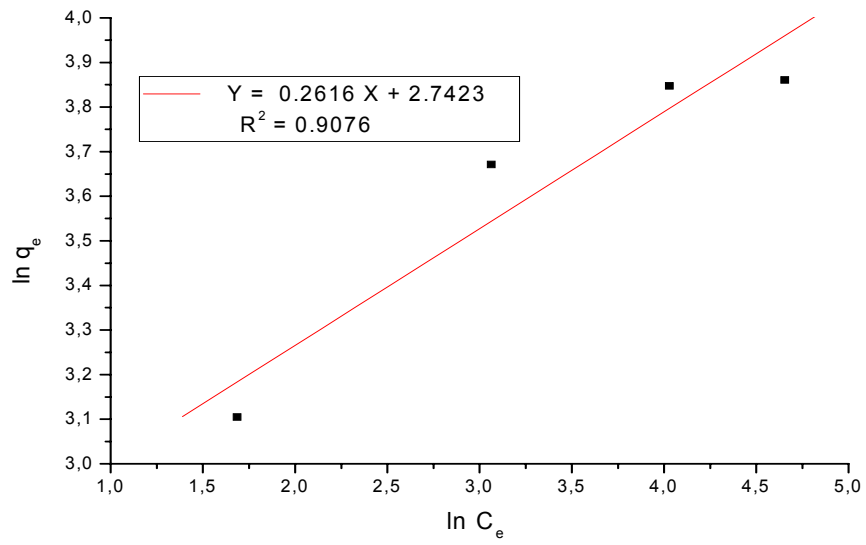


Fig.III.49. Isotherme de Langmuir d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1.

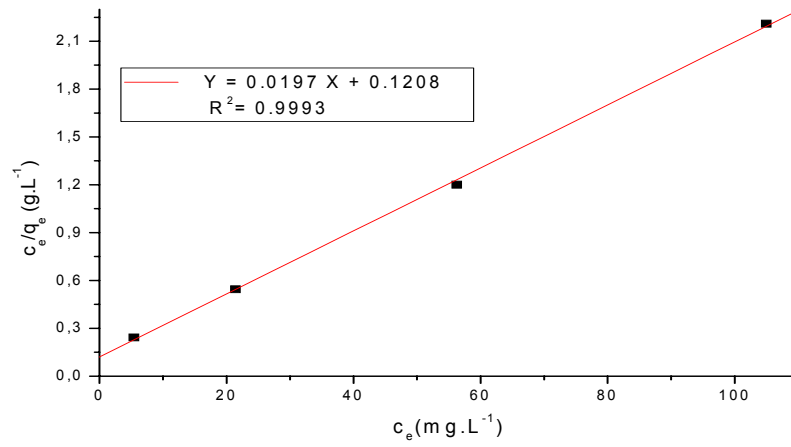


Fig.III.50. Isotherme de Freundlich d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1.

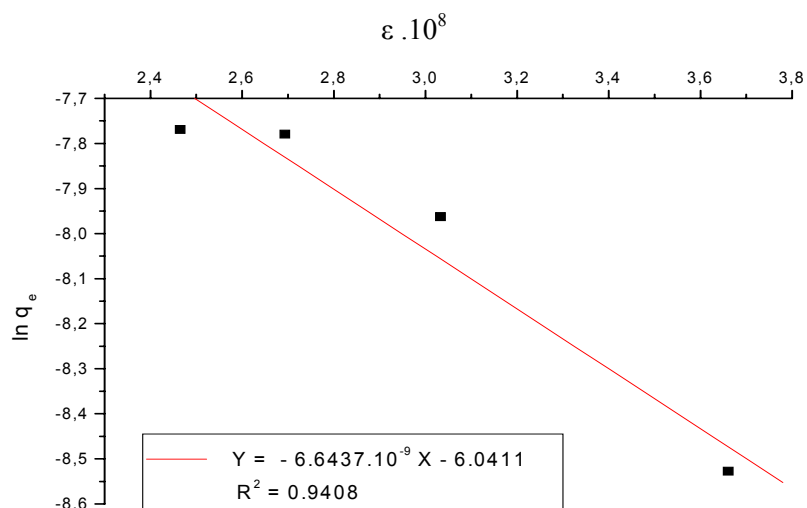


Fig.III.51. Isotherme de Dubinin Radushkevich (D-R) d'adsorption du Cd (II) sur zéolithe NaP1

Les valeurs des différentes constantes de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich D-R sont rapportées dans les Tableaux III.15 à III.17.

Tableau III.15. Valeurs des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$  pour la zéolithe NaP1.

$Q_0$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$
50,761	0,162	0,999

Tableau III.16. Valeurs des constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  de pour la zéolithe NaP1.

$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
554.919	3,822	0,907

Tableau III.17. Valeurs des constantes de Dubinin-Radushkevich

$K_{DR}$ ( $\text{j}^2/\text{mol}^2$ )	$q_m$ (mg/g)	$R^2$
$6.643 \cdot 10^{-9}$	2.472	0,940

L'examen de ces tableaux montre que le modèle de Langmuir est le mieux approprié et le plus convenable pour la représentation de l'isotherme d'adsorption pour le matériau étudié. En effet, la valeur du coefficient de corrélation du modèle Langmuir tend vers 1.

Nous avons aussi calculé l'énergie d'adsorption,  $E_{ads}$ . Selon la littérature [2-4] une valeur d'énergie moyenne d'adsorption inférieure à 40 kJ/mol indique que la nature d'adsorption est physique. Par contre une valeur d'énergie moyenne d'adsorption supérieure indique que la nature d'adsorption est chimique. Notre valeur d'énergie de 8.67 kJ/mol prouve que la nature de l'adsorption est donc physique

#### ***III.4.3. Dynamique de l'adsorption du cadmium sur la zéolithe NaP1***

Pour examiner le mécanisme gouvernant le processus de l'adsorption et déterminer l'ordre de l'adsorption, deux modèles cinétiques ont été utilisés. Ce sont les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre [5].

Le Tableau III.18 donne les valeurs des constante de vitesses  $K_{1ads}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), les quantités adsorbées expérimentales ( $q_e$ ) et calculée ( $q_{e\text{ cal}}$ ) (mg/g) ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  à différentes concentrations initiales et températures. Nous constatons une augmentation des valeurs de  $K_{1ads}$  de  $8,613 \times 10^{-2}$  à  $1.01 \times 10^{-1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) avec l'accroissement de la température de 25 à 50 °C.

Tableau III.18. Valeurs des constantes de vitesse  $k_{1ads}$ , et capacité d'adsorption  $q_e$  (exp),  $q_e$  (cal) et  $R^2$

<b>Pseudo premier ordre</b>				
$C_0$ (mg/L)	$K_{1ads}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^2$	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e\text{c}}^{\text{al}}$ (mg/g)	$R^2$
50	9,672	22,255	22,193	0,995
100	8,521	39,152	37,065	0,989
150	9,995	47,025	48,994	0,979
200	9,603	47,500	49,501	0,978
T °C	$K_{1ads}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^2$	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{cal}}$ (mg/g)	$R^2$
25	8,613	22.2500	20,352	0,996
30	9,695	20,326	23,681	0,984
40	9,603	16,250	17,284	0,992
50	10,08	14.000	17,721	0,981

Le Tableau III.19 donne aussi les valeurs des constantes de vitesses  $K_{2ads}$ (g/mg.min), les quantités adsorbées expérimentales  $q_e$  (exp) et calculée  $q_e$  (cal) ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  à différentes concentrations et températures. Nous constatons une augmentation des valeurs de  $K_{2ads}$  de  $1,765 \times 10^{-3}$  à  $2,165 \times 10^{-3}$  (g/mg.min) avec l'accroissement de la température de 25 à 50 °C

Tableau III.19. Valeurs des constantes de vitesse  $k_{2ads}$ , et capacité d'adsorption  $q_e$  (exp),  $q_e$  (cal) et  $R^2$

<b>Pseudo deuxième ordre</b>				
$C_0$ (mg/L)	$K_{2ads}$ (g/mg.min) x $10^3$	$q_e^{exp}$ (mg/g)	$q_e^{cal}$ (mg/g)	$R^2$
50	1,834	22,2550	26,666	0,995
100	1,018	39,1527	46,511	0,998
150	0,818	47,0250	56,818	0,995
200	0,721	47,5000	58,479	0,994
T °C	$K_{2ads}$ (g/mg.min) x $10^3$	$q_e^{exp}$ (mg/g)	$q_e^{cal}$ (mg/g)	$R^2$
25	1,765	22,250	26,525	0,996
30	1,607	20,326	25.000	0,994
40	2,300	16,250	19,569	0,996
50	2,165	14.000	17,452	0,995

Le Tableau III.20 donne les valeurs de la déviation standard  $\Delta q$  dans les cas de cinétique de pseudo premier et deuxième ordre.

Tableau III.20. Les valeurs de la déviation standard  $\Delta q$

	<b>La déviation standard <math>\Delta q</math></b>	
	concentration	température
<b>Pseudo premier ordre</b>	6,97 %	14,78 %
<b>Pseudo deuxième ordre</b>	16,90 %	17,90 %

D'après  $\Delta q$ , les valeurs de  $R^2$  et les valeurs de  $q_e$  (cal) des deux modèles cinétiques, le modèle cinétique du premier ordre est le plus adéquat.

Nous avons aussi déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption du  $Cd^{2+}$  par la zéolithe NaP1. Nous avons utilisé la loi d'Arrhenius qui permet d'exprimer  $K_{1ads}$  en fonction de la température [6]. Nous observons que l'ordre de grandeur de la valeur de l'énergie calculée (8.619 KJ/mol) reste dans le domaine des énergies d'activation les plus connues [7].

### III.4.4. Etude thermodynamique de l'adsorption (échange) du Cd(II) sur zéolite NaP1.

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  d'adsorption du cadmium  $Cd^{+2}$  sur la zéolithe Na-P1 sont regroupées dans le Tableau III.21.

Tableau III.21. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium  $Cd^{+2}$  sur la zéolithe NaP1

$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.k)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			
		T=298 K	T=303 K	T=313 K	T=323 K
-59,107	-130,363	-20,239	-19,587	-18,283	-16,980

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption de  $Cd^{+2}$  sur notre adsorbant (zéolithe Na-P1) est faisable dans la gamme de température étudiée et spontané ( $\Delta G < 0$ ).

Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  montrent que le phénomène d'adsorption du cadmium  $Cd^{+2}$  sur la zéolithe Na-P1 est exothermique. On remarque que les valeurs d'entropie sont faibles. Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  et l'augmentation de  $\Delta G^\circ$  signifient que l'adsorption du cadmium  $Cd^{+2}$  est favorisée à basse température.

### III.4.5. Détermination du coefficient de diffusion intra particule

Nous avons utilisé un modèle basé sur les lois de Fick et utilisant l'équation de Holfferich [5] afin de déterminer les coefficients de diffusion intra particule.

En portant  $\frac{q_t}{q_e}$  en fonction de  $t^{1/2}$ , le calcul de la pente  $p = \frac{6}{r_0} \left( \frac{D_i \cdot t}{\pi} \right)^{0.5}$

donne  $D_i = \frac{p^2 \pi r_0^2}{36}$

Quand la diffusion intra granulaire est l'étape limitante de l'adsorption, les courbes

$\left( \frac{q_t}{q_e} = f(t^{1/2}) \right)$  doivent être des droites passant par l'origine.

Les Fig.III.52 et III.53 montrent des droites passant par l'origine. Ce qui implique que l'étape limitante de l'adsorption des ions de  $\text{Cd}^{2+}$  dans la zéolithe NaP1 est bien gouvernée par la diffusion intra particule à différentes températures et concentrations.

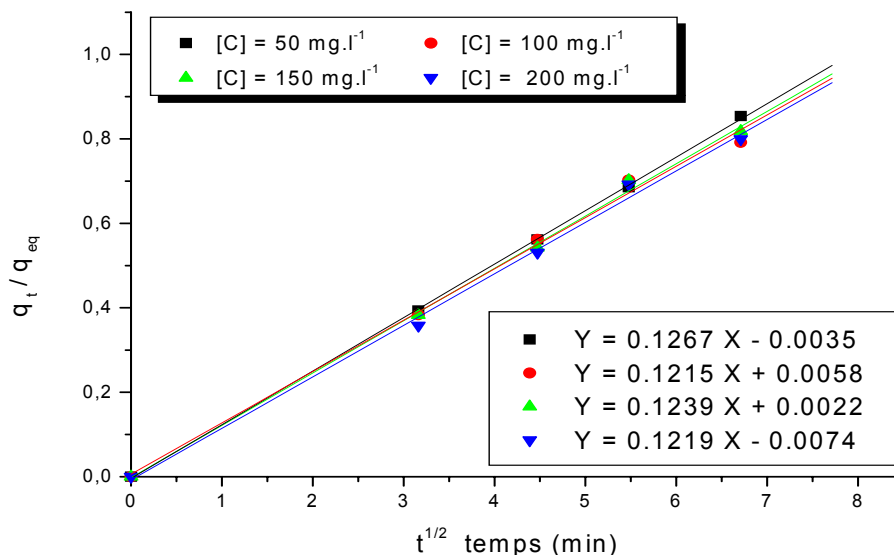


Fig.III.52. ( $q_t / q_e$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  de la diffusion du  $\text{Cd}^{2+}$  dans la zéolithe NaP1 à différentes concentrations.

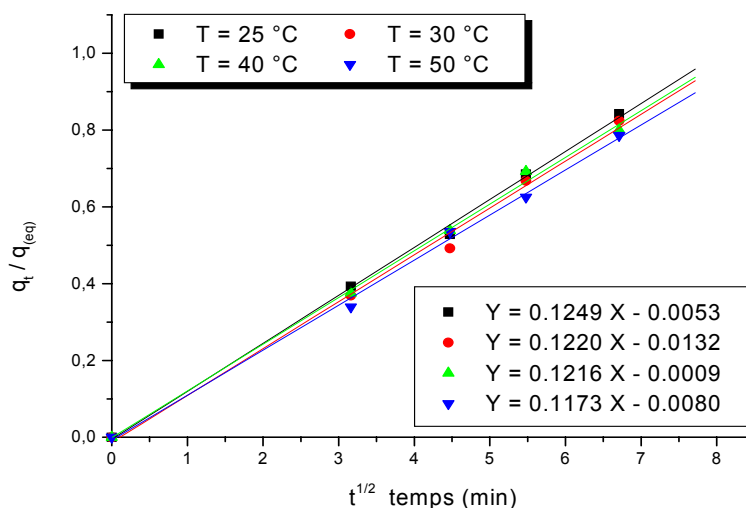


Fig.III.53. ( $q_t / q_e$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  de la diffusion du  $\text{Cd}^{2+}$  dans la zéolithe NaP1 à différents températures.

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts  $D_i$  sont regroupées dans le Tableau III.22.

Tableau III.22. Coefficient de diffusion de l'adsorption du  $Cd^{2+}$  par la zéolithe NaP1

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts ( $m^2/s$ ) x $10^{17}$ .	
Concentration (mg/L)	
50	1,314
100	1,209
150	1,255
200	1,215
Température °C	
25	1,275
30	3,853
40	3,796
50	3,538

D'après ces résultats, nous constatons que les valeurs du coefficient de diffusion  $D_i$  restent presque constantes ( $1,315 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) en augmentant la concentration de 50 à 200 mg/L. Par contre, elles augmentent légèrement avec l'augmentation de la température de  $1,275 \cdot 10^{-13}$  à  $3,538 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}$ . Ces Résultats sont en agrément avec ceux obtenus en utilisant des zéolithes A et X dans l'adsorption des ions de zinc [7-8]

### III.4.6. Conclusion

- La réactivité de la zéolithe Na-P1 a été mise en évidence par adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  à partir de solutions aqueuses. Les conditions optimales d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur cette zéolithe sont :  $[\text{Cd}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6$ , rapport solide liquide = 2 et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'adsorption est donc favorisée à température ambiante ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'étude thermodynamique a montré que le phénomène d'adsorption est exothermique ( $\Delta H = -59.107 \text{ KJ/mol}$ ).
- L'étude de l'équilibre d'adsorption par application des plus importantes isothermes (Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich) a montré que le modèle de Langmuir est le plus approprié et que selon la valeur de la constante adimensionnelle ( $R_L = 0,109$ ), l'adsorption est favorable. L'énergie moyenne d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) de  $8,376 \text{ KJ/mol}$ , calculée à partir du modèle D-R, montre que la nature de l'adsorption est physique.
- L'étude cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par la zéolithe Na-P1 a montré que l'ordre le plus adéquat du processus d'adsorption est celui du pseudo premier ordre.
- L'étude de la diffusion intra particule des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 a montré qu'effectivement la diffusion intra granulaire est l'étape limitante de l'adsorption. Les courbes obtenues sont toutes des droites passant par l'origine et les valeurs des coefficients de diffusion ( $D_i$ ) sont de même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs.
- Enfin, la zéolithe Na-P1 peut être utilisée comme échangeur ou adsorbant d'ions tel le cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) à partir de solutions aqueuses.

### III.4.7. Références bibliographiques

- [1] S. Kocaoba, Y. Orhan and T. Akyüz, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 2014 (2007), 1-10.
- [2] A.M. El-Kamash, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.* 51 (2-3) (2008) 432-445.
- [3] B. Biškup, B. Subotic, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. *Separ. Purif. Tech.* 37 (2004) 17-31.
- [4] D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process. Ed. John Wiley, New-York, 1984.
- [5] F. Helfferich, Ion exchange, Ed McGraw Hill. New York. 1962.
- [6] D. Nibou, S. Amokrane and N. Lebaili, Use of NaX porous materials in the recovery of iron ions, *Desalination* 250 (1) (2010) 459-462
- [7] **D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane , M. Barkat and M. Trari, Adsorption of  $\text{Zn}^{2+}$  ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 637-646.**
- [8] E.N. Coker, L.V.C. Rees, Kinetics of ion exchange in quasi-crystalline aluminosilicate zeolite precursors. *Micro. Meso. Mater.* 84 (2005) 171-178.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est la valorisation des matériaux poreux suivant: le charbon actif, l'argile naturelle algérienne de type montmorillonite et la zéolithe de type NaP1 par adsorption de l'uranium (VI), du chrome (VI), du strontium (II) et du cadmium (II) .

L'aptitude de ces matériaux à adsorber les ions considérés a fait l'objet d'une étude exhaustive de tous les aspects concernant l'opération unitaire d'adsorption. Ces aspects concernent une étude paramétrique de l'influence de facteurs expérimentaux (pH de la solution, la concentration initiale des cations, le rapport solide liquide et la température ainsi que la granulométrie), une étude cinétique, une étude d'équilibre, une étude de diffusion suivi d'une étude thermodynamiques.

Notre travail se présente en trois parties. La première partie est consacrée à la description générale de la structure et des propriétés de surface des matériaux poreux qui ont été utilisés. Dans la seconde partie nous exposons les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser ces matériaux et les protocoles expérimentaux utilisés dans le procédé d'adsorption en batch des ions métalliques à étudier. Nous avons dédié la dernière partie à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations sur la base des différents principes physico-chimiques qui régissent le phénomène d'adsorption.

Nous terminons notre manuscrit par une synthèse des résultats et des perspectives que nous envisageons.

L'uranium qui est la matière première stratégique de notre centre a été considéré en premier lieu, nous avons procédé à son adsorption sur respectivement du charbon actif et sur une bentonite naturelle algérienne.

Le charbon actif a été utilisé comme adsorbant de l'uranium (VI) en solution aqueuses dans les conditions opératoires suivantes : une gamme de concentration initiale de 100–300 mg/L, un temps de contact 240 mn, un pH  $3.0 \pm 0.1$ , et une quantité d'adsorbant de 0.1 g. Nous pouvons conclure que :

- L'adsorption de l'uranium (VI) est favorisée par les basses températures.
- L'énergie d'activation  $E_a$  a été déterminée et sa valeur de  $7.91 \text{ kJ mol}^{-1}$  implique que l'adsorption de l'uranium (VI) sur charbon actif est de nature physique
- La valeur du facteur adimensionnel de séparation  $R_L$  montre que le charbon actif présente une affinité pour l'uranium (VI). Et peut donc être utilisé pour son élimination
- Les valeurs des énergies libres de Gibbs d'adsorption de l'uranium (VI) montrent sa faisabilité favorisée aux basses températures.

La bentonite algérienne naturelle s'est avérée un adsorbant efficace et peu coûteux pour la fixation de l'uranium (VI) à partir de solutions aqueuses.

- L'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) est pratiquement atteint entre 4 et 4.5 h.
- Les conditions opératoires optimales obtenues sont les suivantes : pH = 4,0; S/L = 10 g/l; Concentration initiale  $C_0 = 100 \text{ mg / l}$  Température  $T = 60 \text{ }^\circ \text{C}$ .
- La cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) sur bentonite algérienne a été analysée et le modèle d'Elovich a présenté statistiquement une meilleure adaptation de nos données

Les thèmes de recherche développés en commun accord avec l'université et le centre, nous a permis de diversifier notre activité et de l'élargir à l'adsorption d'autres métaux lourds toxiques et non-radioactifs, notamment le chrome, le strontium et le cadmium. et d'introduire un nouveau matériau adsorbant qui est la zéolite

Le chrome (VI) a été fixé sur charbon actif de manière effective à partir de solutions aqueuses.

- L'isotherme de Langmuir a montrée une meilleure compatibilité à nos résultats indiquant l'applicabilité de la monocouche de chrome (VI) sur la surface du charbon actif.

- L'énergie d'activation d'adsorption obtenu à partir du modèle du pseudo premier ordre  $E_{ads}$  a été trouvé égale à  $9.16 \times 10^{-3}$  kJ/mol ce qui confirme que l'adsorption du chrome (VI) sur charbon actif est une physisorption
- La méthode des plans d'expériences est un outil efficace pour une approche méthodologique de l'expérimentation. L'application de cette technique à l'adsorption du chrome (VI) a aboutit aux résultats suivants : le pH et la température sont les paramètres les plus significatifs suivi par le rapport solide/liquide tandis que la concentration initiale possède un effet négatif. Cependant l'interaction pH – rapport solide-liquide– température a un faible effet positif.
- Les paramètres optimaux appliqués à l'effluent aqueux de la tannerie de Rouïba (Alger-Est) ont permis l'obtention d'un rendement d'adsorption de 65.70%.
- Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent sa faisabilité, légèrement favorable à hautes températures.

L'adsorption du strontium (II) sur charbon actif montre que La température a un effet inverse sur le rendement

- La cinétique d'adsorption a été modélisée et le modèle du pseudo-premier ordre a montré une bonne adaptation à nos résultats
- L'énergie d'activation  $E_a$  calculée selon l'équation d'Arrhenius a été trouvé égale à 3.042 kJ/mol. Indiquant la nature physique de l'adsorption –
- La valeur obtenue du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  ( $R_L < 1$ ) montre une affinité du charbon actif pour le Sr (II).
- La détermination du coefficient global de diffusion permet de comprendre l'importance de la diffusion intra granulaire dans l'élimination du Sr (II), la valeur négative de l'entropie d'activation  $\Delta S^{\#}$  indique qu'il n'y a pas eu d'altération dans la structure interne du charbon actif durant l'adsorption.
- .La valeur positive de la variation d'enthalpie  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  confirme la nature endothermique du procédé et les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent sa faisabilité favorisée aux basses températures.

L'adsorption du cadmium(II) a permis d'étudier la réactivité de la zéolithe Na-P1.

Les conditions optimales obtenues sont : concentration initiale de  $[Cd^{2+}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 6, rapport solide /liquide = 2 et T = 25 °C. L'adsorption est favorisée à température ambiante L'étude thermodynamique a montré que le phénomène d'adsorption est exothermique ( $\Delta H = -59.107 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ).

-L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée la plus approprié et que la valeur de la constante adimensionnelle ( $R_L = 0,109$ ) indique que l'adsorption est favorable.

-L'étude cinétique de l'adsorption du cadmium (II) sur la zéolithe Na-P1 a montré la prévalence du modèle du pseudo premier ordre.

-L'étude de la diffusion intra granulaire des ions  $Cd^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 a montré qu'elle représente effectivement l'étape limitant de l'adsorption. Les coefficients de diffusion ( $D_i$ ) obtenus sont similaires à ceux d'autres auteurs.

Nous envisageons comme perspective de se spécialiser et d'approfondir l'aspect diffusion et thermodynamique dans le procédé d'adsorption et le traitement statistique des résultats.

