REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Elimination des métaux lourds par support naturelle

Présenté par

Ouzani Assia

Ouldali Maria

Proposé et Dirigé par

Dr. CHERIFI HAKIMA

Mme. YOUS RADHIA

Promotion 2019

Remerciements

A la fin de ce travail, nous tenons à remercier Dieu le tout puisant de nous avoir accordé la force et le courage et d'avoir éclairé notre chemin pour réaliser ce modeste travail et atteindre notre but.

Nos vifs remerciements s'adressent à notre promoteur, Dr CHERIFI, pour son dévouement, ces précieux conseils, ces encouragements, et sa disponibilité.

Nos devons les remerciements les plus sincères aux M^{ème} YOUS, qui nous a extrêmement aidé et encouragé tout au long de ce travail

Nos sincères remerciements aux messieurs les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en participant au jugement de ce travail.

Nos vifs exprimer notre gratitude, nos remerciement et notre profond respect aux tout les ingénieures de laboratoire de l' qui ont joué un rôle très important afin de réaliser notre projet de fin d'étude.

A tout l'équipe de laboratoire de L'ONA et L'ADE merci beaucoup.

Nos remercions tous les enseignants qui nous ont guidés tout au long de notre vie universitaire.

Nos remerciement tout les personnes qui nous sont aidées, pour terminer ce travail.

A tous nos collègues

et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Merci beaucoup

Dédicace

Je remercie dieu, tous puisant qui ma donnée la force , la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

A mon père, sincèrement je ne trouve pas les mots qui vous ont donné votre droit , vous avez été mon lien et mon compagnon tout au long de ma carrière. Je voudrais vous dire que vous acceptez mon plein respect et appréciation et merci beaucoup. Dieu vous bénisse.

A la lumière de ma vie, ma mère pour toutes ses peines durant ces années, vous avez été ma première motivation dans ma vie, maman accepté mon amour et mon respect et dieu te garde au-dessus de nos tètes.

A mes sœurs Saliha, F Zohra, Fathia, Soumia, Zohra merci de votre aide je vous souhaite un avenir plein de joie et de bonheur.

A mes frères Riadh, Hassen, Mohamed.

A ma copine Assia,

A une personne très chère et spéciale pour moi mon fiancé Ismail, merci beaucoup pour ton encouragement et ta patience avec moi.

A tout petit enfants Hocine, abd erra ouf, Hadjer, Meriem, abd elhay, Midou, iyad, samail

A mes cousins et cousines

A mes chers amis Mahdia, Asmaa, Hayet, Khadîdja, Hafsa, dieu vous abandonne.

A tous mes camarades de promotion en souvenir des bons moments passés ensemble.

A tous ceux qui m’ont aidée, de prés ou loin, à la réalisation de ce travail.

MARIA

Dédicace

Je remercie dieu, tous puisant qui ma donnée la force, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

A mon père, sincèrement je ne trouve pas les mots qui vous ont donné votre droit , vous avez été mon lien et mon compagnon tout au long de ma carrière. Je voudrais vous dire que vous acceptez mon plein respect et appréciation et merci beaucoup. Dieu vous bénisse.

A la lumière de ma vie, ma mère pour toutes ses peines durant ces années, vous avez été ma première motivation dans ma vie, maman accepté mon amour et mon respect et dieu te garde au-dessus de nos tètes.

A mes sœurs Khawla, Ahlem, Hafsa, merci de votre aide je vous souhaite un avenir plein de joie et de bonheur.

A mon frère Abd Alrahman.

A ma copine Maria,

A mes cousins et cousines

A mes chers amis Mahdia, Asmaa, Hayet, Khadîdja, Hafsa, dieu vous abandonne.

A tous mes camarades de promotion en souvenir des bons moments passés ensemble.

A tous ceux qui m’ont aidée, de prés ou loin, à la réalisation de ce travail.

ASSIA

Sommaire

La liste de tableau

La liste de figure

Liste des abréviations

Introduction Générale……..1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

I.1 Définition…….3
I.2 pollution naturelle…….....3
I.3 Pollution industriel……..3
I.4 Les principaux source de pollution……3
I.5 Les eaux usées……..4
I.5.1 Les types des eaux usées…….....4
I.5.2 Caractéristique des eaux usées……...5
I.6 Les métaux lourds……6
I.6.1 Définition……...6
I.6.2 Caractéristique générale des métaux lourds…… …6
I.6.3 Source d'émission……7
I.6.4 Pollution par les métaux lourd……....7
I.6.4.1 Effet des métaux lourds sur la santé……7
I.6.4.2 Effet des métaux lourds sur l'environnement…….....8
I.6.5 Toxicité des métaux lourds……..9
I.6.5.1 Le cadmium……....9
I.6.5.2 Le Fer……...12
I.6.6 Procédés d'élimination des métaux lourds……...14
Conclusion……14

CHAPITRE II : L'ARGILE ET L'ADSORPTION

II.1 Définition……..15
II.2 Les types d'adsorption……15

Sommaire

II.2.1 Adsorption chimique……15
II.2.2 Adsorption physique……16
II.3 Origine d'adsorption…….....17
II.4 Les application de l'adsorption…….....17
II.5 Isotherme d'adsorption…….....17
II.5.1 Classification des isothermes s'adsorption……18
II.5.2 Modèle d'isotherme d'adsorption……...19
II.5.2.1 Isotherme de Langmuir…….19
II.5.2.2 Modèle de Freundlich……....21
II.6 Cinétique d'adsorption……22
II.6.1 Modèle de pseudo -premier ordre : modèle de lagergren…….....22
II.6.2 Modèle de pseudo- second ordre…….....22
II.7 Facteurs influençant le processus d'adsorption ……...23
II.7.1 Influence de température…….23
II.7.2 Influence de pH…….23
II.7.3 Influence de la surface spécifique……23
II.7.4 Influence de l'adsorbant…….....23
II.7.5 Influence de polarité…….....23
II.8 Les adsorbants……..24
II.8.1 Charbon actif…….24
II.8.2 Gel de silice…….....24
II.8.3 Polymère poreux…….....24
II.8.4 Les argile……24

1. **L'origine des argiles…… 24**
2. **Classification et structure des minéraux argileux…….25**

2.1. Structure des minéraux argileux……..25

2.2 Classification des minéraux argileux……..26

3. Les smectites……...27

4. Les bentonites…….....27

4.1 Structure et compositions de la bentonite…….....27

Sommaire

4.2 Propriétés des argiles……...28

4.2.1 La capacité d'échange cationique…….....28

4.2.2 La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau……..28

4.2.3 La surface spécifique…….....28

5. Rétention des métaux par des argiles……...28

Conclusion……..…..28

CHAPITRE III : Matériel et méthodes

III.1 Introduction……...30

III.2 Matériels et produits……..30

III.2.1 Adsorbant et produits utilisés……30

III.2.2 Appareillage…….30

III.3 Préparation d'adsorbant……...31

III.4 Caractérisation de la bentonite…….....31

III.5 Méthodes de calcule…….....33

III.5.1 Les courbes d'étalonnage……33

III.5.2 Le spectrophotomètre UV-VISIBLE ……...33

III.5.3 Calcule des quantités adsorbées…….....35

II.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (FTIR) ……...35

III.6 Application industrielle……..36

III.6.1 Les analyses avant et après traitement des eaux…….....36

III.6.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)……...36

III.6.1.2 Demande biologique en oxygène (DBO)…….37

III.6.1.3 Dosage électrique de nitrate (NO^{3-})……38

III.6.1.4 Dosage des ortophosphate…….....38

III.6.1.5 Dosage de l'ammonium (NH_4^+)…….....39

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Introduction……40

IV.2 Caractérisation de la bentonite……40

IV.2.1 Caractérisation par l'infrarouge……40

IV.2.2 Caractérisation physico-chimique d'argile de bentonite…….42

Sommaire

IV.3 Résultats et interprétation…….43

IV.3.1 Courbe d'étalonnage……...43

IV.3.2 Etude paramétrique de l'adsorption du Fer et le cadmium sur la bentonite……43

IV.3.2.1 Cinétique d'adsorption…….43

IV.3.2.2/ Modélisation de la cinétique d'adsorption……45

IV.3.2.3 Influence de la concentration initiale en adsorbant……..46

IV.3.2.4 Influence de la concentration initiale en métaux lourds……...47

IV.3.2.5 Influence de pH……50

IV.3.2.6 Influence de température sur l'adsorption compétitive des deux métaux…….51

IV.4 Isotherme d'adsorption……..52

IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption……...53

IV.6.1 Isotherme d'adsorption pour une température ambiante(25°C)……..53

1.6.2 Isothermes d'adsorption pour différentes températures…….55

IV.8 Application industrielle……..57

Conclusion Générale…….58

Annexe

LISTE DES TABLEAUX

- ✓ **Tableau I.1 :** Les principales sources de pollution et leur nature……..**4**
- ✓ **Tableau I.2 :** Caractéristique des eaux usées…… **6**
- ✓ **Tableau I.2** : Source industriels et agricoles des métaux lourds présente dans l'environnement…… **7**
- ✓ **Tableau I.3:** Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds……..... **9**
- ✓ **Tableau I.4 :** propriétés physique et chimique de cadmium…….. **10**
- ✓ **Tableau I.5 :** propriétés physique et chimique de fer…….. . **13**
- ✓ **Tableau II.1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique…..... **17**
- ✓ **Tableau III.1 :** Les gammes qui indique le volume à prendre de l'échantillon ainsi que la valeur de facteur……..... **38**
- ✓ **Tableau IV.1 :** bandes d'adsorption IR de la bentonite avant l'adsorption……..…… **41**
- ✓ **Tableau IV.2 :** Bandes d'adsorption IR de la bentonite après l'adsorption …..... **42**
- ✓ **Tableau IV.3 :** Les caractéristiques physico-chimique de bentonite…… **42**
- ✓ **Tableau IV.4 :** valeurs de λ_{max} des adsorbats …….. **43**
- ✓ **Tableau IV.5 :** Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux métaux (le Fer et le cadmium)……...**46**
- ✓ **Tableau IV.5 :** Les paramètre du modèle de Langmuir pour l'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite à T=25°C……...**54**
- ✓ **Tableau IV.6 :** Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du fer et cadmium par la bentonite à T= 25°C……..**55**
- ✓ **Tableau IV.7 :** Paramètres du modèle de Langmuir d'adsorption pour différentes températures ……..**55**
- ✓ **Tableau IV.13 :** Paramètres du modèle de Freundlich d'adsorption pour différentes températures……...**56**
- ✓ **Tableau IV.8 :** Résultats des analyses de l'eau avant et après traitement……....**57**
- ✓ **Tableau IV.9 :** Résultats de traitement des eaux usées par les boues Activées……**57**
- ✓ **Tableau A.1 :** Caractéristiques physico-chimique des métaux lourds……...**Annexe p.1**

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

- ✓ **Figure I.1 :** Nature de la pollution des eaux……...**3**
- ✓ **Figure II.1 :** Etapes décrivant le phénomène d'adsorption……..**15**
- ✓ **Figure II.2 :** Schéma de l'adsorption physique……....**16**
- ✓ **Figure II.3 :** Classification des isothermes d'adsorption……**18**
- ✓ **Figure. II.4 :** Modèle d'adsorption en monocouche…….**21**
- ✓ **Figure II.5 :** Représentation des couches tétraédrique et octaèdre……..**26**
- ✓ **Figure II.6 :** Représentation structurale de la montmorillonite……**28**
- ✓ **Figure III.1 :** schéma d'un spectrophotomètre…….**34**
- ✓ **Figure III.2:** Le trajet optique…….....**35**
- ✓ **Figure III.5 :** Explication de résultat de la lecture sur la spectroscopie IR…….....**36**
- ✓ **Figure IV.1 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur la bentonite avant l'adsorption……....**40**
- ✓ **Figure IV.2 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur la bentonite après l'adsorption……....**41**
- ✓ **Figure IV.3 :** Cinétique d'adsorption de Fer sur l'argile……..……**44**
- ✓ **Figure IV.4 :** Cinétique d'adsorption du cadmium…….....**44**
- ✓ **Figure IV.5 :** Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le Fer sur la bentonite……....**45**
- ✓ **Figure IV.6 :** Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le cadmium sur la bentonite……..**45**
- ✓ **Figure IV.7 :** Influence de la concentration de la bentonite sur la quantité adsorbée du Fer et du cadmium C_0 = 200 mg/l ; $t_{éq}$= 120 min ; T= 25°C…….....**47**
- ✓ **Figure IV.8 :** Le taux d'élimination en fonction de la concentration de la bentonite pour les deux métaux C_{0Cd}=250mg/l ; C_{0Fer}= 200 mg/l ; $t_{éq}$= 120 min ; T= 24°C……....**47**
- ✓ **Figure IV.9 :** Effet de la concentration initiale en cadmium sur la quantité adsorbée avec la concentration initiale du Fer fixe C_{0Fer}……...**48**
- ✓ **Figure IV.10 :** Effet de la concentration initiale en cadmium sur le taux d'élimination avec la concentration initiale du Fer fixe C_{0Fer}=200mg/l…..……..**48**
- ✓ **Figure IV.11 :** Effet de la concentration initiale en Fer sur la quantité adsorbée avec la concentration initiale du cadmium fixe C_{0Cd}=250mg/l……..**49**
- ✓ **Figure IV.12 :** Effet de la concentration initiale en Fer sur le taux d'élimination avec la concentration initiale du cadmium fixe C_{0Cd}=250mg/l……..**49**

LISTE DES FIGURES

- ✓ **Figure IV.13 :** Effet de pH sur l'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite (V=250 tr/min ; T= 25°C)…… **50**
- ✓ **Figure IV.14 :** Evolution le taux d'élimination du fer et du cadmium en fonction de pH……...**50**
- ✓ **Figure IV.15 :** Effet de la température sur l'adsorption du fer sur la bentonite (V= 250tr/min, C= 200 mg/l, PH = 6)……...**51**
- ✓ **Figure IV.16 :** effet de la température sur l'adsorption du cadmium par bentonite (v=250 tr/min, C= 200 mg/l, pH= 10)……**51**
- ✓ **Figure IV.17 :** Isotherme d'adsorption de cadmium à différente température…….**52**
- ✓ **Figure IV.18 :** Isotherme d'adsorption de Fer à différente température……...**52**
- ✓ **Figure IV.19 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du cadmium sur la bentonite à T=25°C……..**53**
- ✓ **Figure IV.20 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Fer sur la bentonite à T=25°C……..**53**
- ✓ **Figure IV.21 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du cadmium sur la bentonite à T= 25°C…….**54**
- ✓ **Figure IV.22 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer sur la bentonite à T = 25°C……**54**

ANNEXE

- ✓ **Figure A.1 :** les appareils qui sont utilisées dans notre travail……...**2**
- ✓ **Figure A.2 :** Courbe d'étalonnage du fer (absorbance = f(c))……**3**
- ✓ **Figure A.3 :** Courbe d'étalonnage de cadmium (Absorbance = f(c))…….**3**
- ✓ **Figure A.4 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 10°C selon le modèle de Langmuir…….**4**
- ✓ **Figure A.5 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 35°C selon le modèle de Langmuir…….**4**
- ✓ **Figure A.6 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 45°C selon le modèle de Langmuir…….**5**
- ✓ **Figure A.7 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T = 55°C selon le modèle de Langmuir…….....**5**
- ✓ **Figure A.8 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à Température T = 10°C selon le modèle de Langmuir……...**6**

LISTE DES FIGURES

- ✓ **Figure A.9 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à des température T= 35°C selon le modèle de Langmuir…….....**6**
- ✓ **Figure A.10 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Langmuir……...**7**
- ✓ **Figure A.11 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T=55°C selon le modèle de Langmuir……...**7**
- ✓ **Figure A.12:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T =10°C selon le modèle de Freundlich……..**8**
- ✓ **Figure A.13 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à T = 35°C selon le modèle de Freundlich……...**8**
- ✓ **Figure A.14 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à T= 45°C selon le modèle de Freundlich……...**9**
- ✓ **Figure A.15 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à T= 55°C selon le modèle de Freundlich……...**9**
- ✓ **Figure A.16 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T = 10°C selon le modèle de Freundlich…….…..**10**
- ✓ **Figure A.17 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Freundlich……...**10**
- ✓ **Figure A.18 :** Modélisation des isotherme d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Freundlich……...…**11**
- ✓ **Figure A.19 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T= 35°C selon le modèle de Freundlich……...**11**

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES AVREVIATION

ADN	**A**cide **D**ésoxyribonucléique
A	**A**bsorbance
CE	**C**onductivité **E**lectrique
CEC	**C**apacité d'**E**change **C**ationique
CIRC	**C**entre **I**nternationale de **R**echerche sur le **C**ancer
C	**C**olloïdale
C_B	**C**oncentration d'adsorbant par unité de volume de solution
C_0	**C**oncentration initiale en métaux lourds (Cd et Fe) (mg
C_e	**C**oncentration en métaux lourds (Cd et Fe) (mg/l).
DBO	**D**emande **B**iologique en **O**xygène
DCO	**D**emande **C**himique en **O**xygène
EH	**E**quivalent **H**abitant
E%	**L**e taux de décoloration
HAP	**H**ydrocarbures **A**romatique **P**olycyclique
H%	**H**umidité
IR	**I**nfra- **R**ouge
I	**I**ntensité du faisceau émergent
I_0	**I**ntensité du faisceau incident
L	**E**paisseur de la cuve (cm)
MES	**M**atière **E**n **S**uspension
MMS	**M**atière **M**inérale en **S**uspension
MVS	**M**atière **V**olatile en **S**uspension
M	**M**asse molaire ($g.mol^{-1}$)
m_0	**M**asse de la bentonite avant séchage (g)
m_1	**M**asse de la bentonite après séchage (g)
OD	**O**xygène **D**essous
OMS	**O**rganisation **M**ondiale de la **S**anté
ONA	**O**ffice **N**ationale de l'**A**ssainissement
pH	**P**otentiel d'**H**ydrogène
q_e	**q**uantité adsorbée par gramme d'adsorbant
STEP	**S**tation d'**E**puration
TO	**T**étraédrique **O**ctaédrique
UV-VIS	**U**ltra-**v**iolet **V**isible
V	**V**olume

LISTE DES AVREVIATION

- ✓ **V_0** **V**olume de l'éprouvette
- ✓ **V_0** **V**olume en millilitres, de la prise d'essais avant dilution.
- ✓ **V_1** **V**olume en millilitres de la solution de sulfate de fer et d'ammonium pour l'essai blanc.
- ✓ **V_2** **V**olume en millilitres, de la solution de sulfate de fer et d'ammonium utilise pour l'échantillon.
- ✓ **8000** **m**asses molaires en milligrammes par litre de $½O_2$.
- ✓ **ε** **C**oefficient **s**pécifique d'absorbance molaire ($L.cm^{-1}.mol^{-}$)
- ✓ **ρ_{app}** **M**asse volumique apparente (g/cm^3).

.

Introduction Générale

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et les organismes nationaux et internationaux, etc. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Afin de satisfaire à ces différentes normes, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour l'élimination des polluants, tels que les métaux lourds dans l'eau. Parmi eux, les procédés d'adsorption sont très attractifs car très efficace, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel.

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature [1].

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude de phénomène d'adsorption compétitive (en mélange). Et notre application est basée sur l'élimination des métaux lourds tels que le Fer et le cadmium en mélange sur la bentonite algérienne. Le choix de cette argile (montmorillonite) nous a été dicté par sa grande capacité d'échange cationique et la disponibilité sur le territoire Algérien et son faible coût. L'influence de quelques paramètres opératoire comme : la concentration de la bentonite, la concentration initiale des métaux lourds en mélange, le pH et la température sera présenté.

Pour atteindre cet objectif, nous présentent cette étude sous forme quatre chapitres :

- Le premier chapitre : rassemble des généralités sur la pollution, notamment, par les métaux lourds.
- Le deuxième chapitre : est consacré à la présentation des généralités sur le phénomène d'adsorption et la matrice optionnelle que nous avons utilisée « argiles ».

- Le troisième chapitre : matériels et méthodes, qui sont consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux en système batch ainsi que les méthodes de calculs et de modélisations utilisées dans cette étude
- Le quatrième chapitre : résultats et discussion, il présente les principaux résultats de l'étude en système batch ainsi que leurs interprétations avec une modélisation par les isothermes d'adsorption.

Et enfin une conclusion générale et quelques perspectives.

I.1/Définition

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Cette pollution se manifeste par : la présence de produits toxiques et de bactéries ou virus dangereux, dans certains cas, des mortalités importantes de poissons et une modification physique de milieu récepteur (**Figure I.1**) par : augmentation de la turbidité de l'eau, modification de la salinité et augmentation de la température [1].

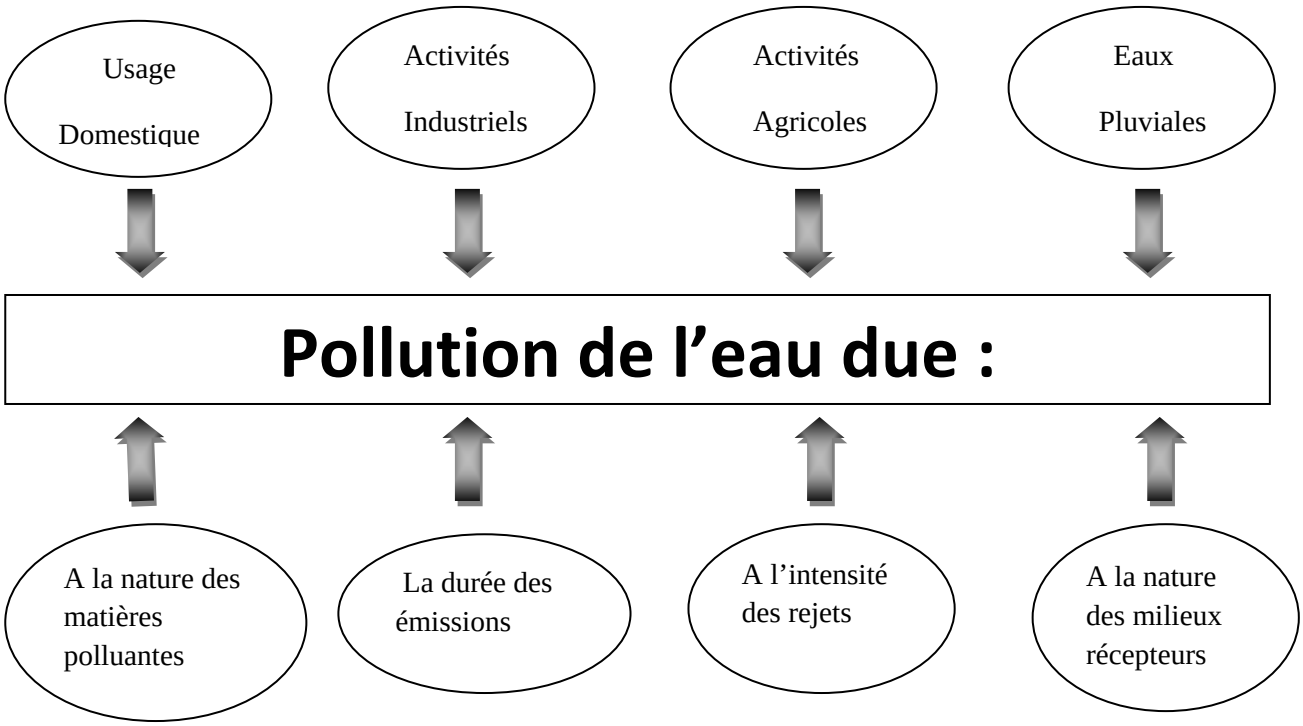


Figure I.1 : Nature de la pollution des eaux [2].

I. 2/Pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Elle peut être due au contact de l'eau avec les gisements minéraux. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures, etc... Peuvent aussi être à l'origine de la pollution [3].

I.3/Pollution industriel

Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO2, CO_2 et le CO). On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. [4]

I.4/Les principaux sources de pollution

Le Tableau ci-dessous représente les principales sources de pollution avec leurs natures.

Tableau I.1 : Les principales sources de pollution et leur nature. [2]

Source	**Nature**
Les rejets domestiques	-Phosphore (lessives ; etc.) -Matière organique -Hydrocarbures aromatique polycyclique (HAP)
Les rejets industriels	-Métaux lourds (plomb, cadmium, nickel, mercure) -Micropolluants organiques (composés bromés, dioxin benzène...)
Les rejets agricoles	-Nitrate (engrais) -Phosphore (lessives, etc.) -Pesticides
Effluents urbains et d'élevage	-Bactérie -Virus -Champignons
source thermique	-Rejets d'eau chaude

I.5/ Les eaux usées

Les eaux usées (ou eaux polluées) sont des eaux qui ont été altérées par l'activité humaine. Il peut ainsi s'agir d'eaux polluées provenant d'usines ou d'eau de ruissellement provenant d'un parc de stationnement. [5]

I.5.1/ Les type des eaux usées

Les eaux usées proviennent de trois sources principales :

a) ***Les eaux usées domestiquent*** : Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau et sont, essentiellement, porteuses de pollution organique [6] :

- eaux ménagères (salles de bains et cuisines) sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques…

- eaux-vannes (rejets des toilettes) chargées de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

b) Les eaux usées industriel : Très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre [7]. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des produits toxiques.

c) Les eaux pluviales et ruissellement : Les eaux de pluie ne sont pas dépourvues de pollutions et peuvent constituer une cause de dégradations importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses.

I.5.2/ Caractéristique des eaux usées

Les rejets des effluents industriels, domestiques et naturels sans traitement préalable, peut avoir un impact environnementale considérables, donc les spécialiste de l'eau doivent êtres préoccupé des conditions auxquelles sont soumises les eaux rejetées pour éviter de nuire au milieu naturel. [10]

Ces normes de rejet des eaux usées fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique, on peut retenir les analyses suivantes :

Tableau I.2 : Caractéristique des eaux usées. [11]

Critères	**Les Paramètres**
Chimique	- Demande biologique en oxygène**(DBO_5)** - Equivalent-Habitant**(EH)** - Demande chimique en oxygène**(DCO)** - Oxygène dissous**(OD)** - l'azote
Physique	- La Température **(T)** - Potentiel d'hydrogène**(PH)** - Conductivité électrique**(CE)** - Matière en suspension**(MES)** - Matière volatile en suspension**(MVS)** - Matière minérale en suspension**(MMS)**
Organoleptique	- La couleur - La turbidité
Bactériologique	- Les coliformes - Les bactéries sulfito-réductrices - Les streptocoques fécaux

I.6/ Les métaux lourds

I.6.1/ Définition

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5000 kg/m^3. Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la flore et la faune, et se retrouvant dans la chaîne alimentaire. [12]

I.6.2/ Caractéristique générale des métaux lourds

Les propriétés physiques générales des métaux sont :

* Ils sont résistants et durs.
* Ils ont un lustre brillant une fois polis.
* Ils sont bons conducteurs de la chaleur et conducteurs électriques (conductibilité).
* Ils produisent un bruit sonore une fois frappés.

* Ils réagissent à l'oxygène de l'air (oxydation, oxydabilité) mais de façon différente (cela peut les protéger). [13]

Le Tableau 1 à l'annexe (p.1) représente les caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds.

I.6.3/ Source d'émission

Parmi les sources d'émission des métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les effluents des égouts et boues d'épuration, etc. [14]

Tableau I.2 : Source industriels et agricoles des métaux lourds présente dans l'environnement [14]

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

I.6.4/ Pollution par les métaux lourds

I.6.4 .1/ Effet des métaux lourds sur la santé

L'impact sur la santé des métaux lourds dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme **(Tableau I.3)**. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres [15].

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- nervosité
- perte de confiance
- perte de la mémoire immédiate
- dépression



Symptômes neurologiques

- fourmillement des mains.
- léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête

- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles

Symptômes digestifs :

- allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- coliques

I.6.4.2/ Effet des métaux lourds sur l'environnement



Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement et d'identification les risques des métaux lourds dépendent de tests d'écotoxicité terrestres et aquatiques. Elles peuvent être bio accumulés dans les plantes et induire des perturbations au niveau de leur métabolisme. L'effet toxique varie selon le type de métal, la concentration dans la plante, le temps d'exposition, l'espèce végétale et la présence éventuelle d'autres éléments. [16]

Les métaux lourds peuvent induire des effets négatifs sur la santé végétale en interférant avec plusieurs mécanismes : l'absorption des nutriments du sol, la photosynthèse, la germination, la division cellulaire et la croissance. Ces métaux provoquent également la diminution de la concentration en chlorophylle, ainsi qu'une baisse de la photosynthèse. [17]

Les signes d'intoxication végétale aux métaux lourds ne sont pas toujours visibles, mais on peut parfois observer une réduction de la croissance et des taches à la surface des feuilles, voire des nécroses. [18]

I.6.5/ Toxicité des métaux lourds

Avant toute chose, je tiens à apporter la précision suivante : l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a publié en 1972 les données toxicologiques sur les "métaux lourds" et leurs doses maximales tolérables dans l'alimentation.

La présence des métaux dans les eaux usées et l'environnement réduit fortement l'activité microbienne, en affectant par le processus biologique du traitement d'eau. La toxicité de métaux lourds dans les eaux usées dépend des facteurs comme concentration en métal, pH et solubilité des ions métalliques. [19]

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à très faible concentrations ;

Tableau I.3: Quelques exemples de Toxicité des métaux lourds [20]

Particules	**Toxicité**
Plomb	Trouble du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affection respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladie respiratoire, asthme, malformations, congénitales, cancers.
Chrome	Cancers, trouble dermatologiques, anémie.

Dans la présente étude deux métaux ont été étudiées en particulier : le fer, le cadmium

I.6.5.1/ Le cadmium



Le cadmium est un métal blanc, ductile et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux, Il présente dans le sol, les roches, l'eau et l'aire, très prisé pour ses vertus anticorrosion. Il présent dans presque tout les minerais de zinc. [21]

Le cadmium a de multiples utilisations. On l'utilise notamment en tans que :

- En électrochimie ;
- Dans des alliages utilisés pour les conducteurs électriques et pour le fusible ;
- A la fabrication de batteries d'accumulateurs (piles nickel / cadmium par exemple).
- Comme pigment a la peinture et les colorants. [22]

a. Propriétés physique et chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4 : propriétés physique et chimique de cadmium. [23]

Numéro atomique	48
Masse atomique	112.4g/mol
Electronégativité de Pauling	1.7
Masse volumique	8,7 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.097(+2)
Configuration électrique	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$
Energie de première ionisation	866 $kJ.mol^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	1622 $kJ.mol^{-1}$
Potentiel standard	-0,402 V
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc d Kadmos près de Thèbes

b. Effets du cadmium sur la santé

Le cadmium est un élément très toxique qui n'a aucune fonction connue dans le corps. Lorsqu'il pénètre dans l'organisme, par ingestion ou inhalation, il passe dans le sang et

s'accumule dans le foie, et provoque également des troubles rénaux. Il forme des composés métalliques avec l'urée. [24]

Il est également très proche du calcium, et à ce titre est capable d'interagir avec le calcium contenu dans les os. Il peut ainsi se substituer au calcium osseux et modifier les propriétés mécaniques du squelette en créant une porosité osseuse, une déformation des os, des fractures et un ratatinement progressif du corps. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. [25]

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:
- Diarrhée, douleurs d'estomac et fracture des os.
- Problèmes au système nerveux central.
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer.

Le centre internationale de recherche sur le cancer (CIRC) considère que le cadmium et ses composés sont cancérogènes pour l'homme (cancers pulmonaires, des reins, de la prostate ……)

c. Impact du cadmium sur l'environnement

La pollution environnementale au cadmium diminue depuis les années 1980, en raison de l'abandon du cadmium dans les pigments pour peinture et également du remplacement des batteries au cadmium par des batteries au lithium.

Les origines de la pollution au cadmium sont multiples :

- Agriculture : engrais, boues d'épandage
- Pollution atmosphérique : combustion de produits pétroliers, combustion du charbon..
- Pollution aquatique : industries, fabrication des engrais phosphatés, [26]

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. [27]

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluées aussi bien les eaux de surface que les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter, Les sols acidifiés amplifient la

consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. [28]

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques

Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

I.6.5.2/ Le Fer

Le fer est un minéral essentiel du régime alimentaire, principalement utilisé par les globules rouges. C'est une partie cruciale de l'hémoglobine, une protéine trouvée dans les globules rouges, l'hémoglobine est responsable de transporter l'oxygène à toutes les cellules du corps.

C'est un métal gris, possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Ce métal ferromagnétique possède une dureté entre 4 et 5 selon l'échelle de Mohs. On lui connaît trois oxydes : l'oxyde de fer (II) FeO (oxyde ferreux), l'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 (oxyde ferrique) et l'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4.

On a longtemps employé le fer métallique et ses oxydes dans les supports d'enregistrement de données, comme les disquettes ou les bandes magnétiques. [29]

a. Propriétés physique et chimique

Les propriétés physique et chimique sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.5 : propriétés physique et chimique de fer.

Numéro atomique	26
Masse atomique	55.85g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	7,8 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de fusion	1536 °C
Température d'ébullition	2750 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] $3d^6$ $4s^2$
Energie de première ionisation	761 $kJ.mol^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	1556,5 $kJ.mol^{-1}$
Energie de troisième ionisation	2951 $kJ.mol^{-1}$
Découverte	Utilisation dès la préhistoire

b. Effet de fer sur la santé

Du fer en trop grande quantité peut être extrêmement dangereux pour la santé. Le fer qui n'est pas nécessaire à notre corps peut boucher les vaisseaux sanguins et s'accumuler dans le foie et les reins, ce qui peut devenir une source d'inconfort majeur et de problèmes de santé sans fin.

On peut trouver du fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Le fer entre dans la composition de l'hémoglobine, l'agent qui transporte l'oxygène dans le corps humain. Le contact du fer peut provoquer des problèmes oculaires s'il demeure dans les tissus. En outre, l'inhalation excessive de vapeurs d'oxyde de fer est un facteur de risque du cancer du poumon. [30]

Une carence en fer provoque une anémie et peut entraver le développement cognitif et socio-émotionnel du cerveau de l'enfant. On sait en outre que la carence en fer peut renforcer les effets de certaines intoxications comme le saturnisme.

Il n'y a aucun doute que la surcharge en fer peut conduire à un cancer chez les animaux et les humains. Il semble que le don de sang régulier ou la perte de sang peut réduire ce risque.

Des études observationnelles suggèrent qu’une consommation élevée de fer hémique peut augmenter le risque de cancer du côlon.

b. Impact de fer sur l’environnement

Le Fer (III)-O-arsénite, penta hydrate peut être dangereux pour l'environnement. Une attention particulière devrait être portée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement conseillé de ne pas laisser entrer le produit chimique dans l'environnement parce qu'il persiste dans l'environnement. [32]

I.6.6/ Procédés d’élimination des métaux lourds

Le problème de l’élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l’élimination de ces métaux; adsorption; filtration par membrane; échange d’ions; électrocoagulation-floculation; fixation biologique et précipitation chimique. [33]

Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

II.1 Définition

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. [34]

C'est un processus complexe au cours du quel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat

La figure I.4 illustre le mécanisme d'adsorption, en général ce phénomène se déroule par :

- Des interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) ;
- Des interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). [35]

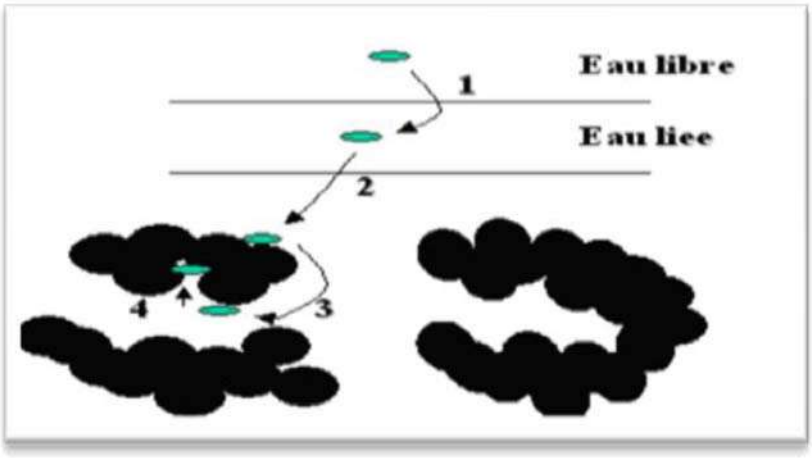


Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption. [36]

Etape 1 : Transfert de la particule ⟹ Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide ⟹ Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration ⟹ Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore ⟹ Très rapide.

II.2 Les type d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

II. 2.1/ Adsorption chimique (chimie-sorption)

Elle résulte d`interaction chimique (liaison covalent ou ionique) d`un transfère d`électron entre l`adsorbat et l`adsorbant. La chimie-sorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbée.

La chimie-sorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- L’adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible). [37]

II. 2.2/ Adsorption physique (physisorption)

L`adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l`attraction entre les molécules d`adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluides sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles liaison hydrogène ou de van der Waal. Ces forces ne détruisent pas l’individualité des molécules adsorbées et lorsqu’elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles.

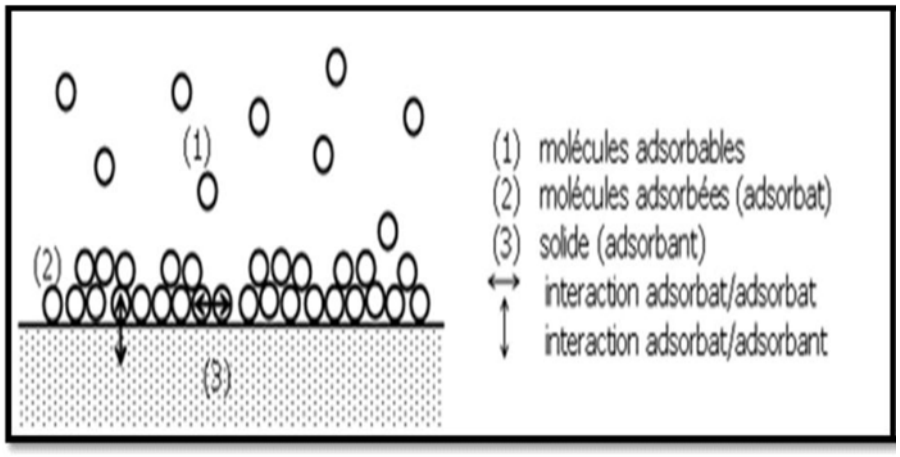


Figure II.2 : Schéma de l’adsorption physique **[38]**

Le tableau II.1, représente la différence entre la chimie-sorption et la physisorption

Tableau II.1.Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [39]

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Nature de l`adsorption	Réversible (non spécifique)	Irréversible (spécifique)
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Température ambiant	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l`adsorbat.	L`adsorption a lieu même aune plus haut température.
Désorption	Facile	Difficile

II.3/ Origine de l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant.

II.4 Les application de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm). L'adsorption et les conditions de sa mise en œuvre dépondent des gaz et des impuretés à traiter.

Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés dans l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques et certaines préparations pharmaceutiques [40]

II.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle

courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné,

On mesure la concentration résiduelle de la solution, c'est la méthode des restes (éq. II-1)

$$\mathbf{q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{x}{m}} \qquad \textbf{(II-1)}$$

C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L) ;

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

x : masse du soluté fixé en (mg/l) ;

m : masse connue de l'adsorbant ;

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

V : volume connu de la solution.

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui repose sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais qui reste la plus utilisée.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. [41]

II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.3) présente cette Classification.

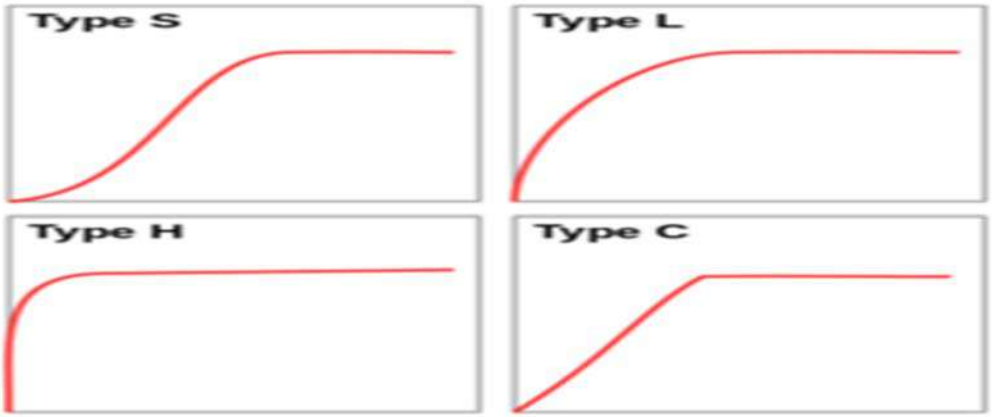


Figure II.3 : Classification des isothermes d'adsorption [41]

Nous commençons par la plus fréquente : l’isotherme de Langmuir.

a- Classe L

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaitre quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b- Classe S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d’inflexion révélateur d’au moins deux mécanismes d’adsorption. C’est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d’abord adsorbée puis quand l’adsorption d’une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant. [42]

c- Classe H

Ce phénomène lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

d- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l’adsorption. [43]

II.5.2/ Modèle d’isotherme d’adsorption

II .5.2.1/ Isotherme de Langmuir

L’isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur plusieurs hypothèses et permet d’interpréter aussi de nombreux faits expérimentaux. Langmuir a considéré que l’adsorption des molécules au contact d’une surface sur laquelle ils peuvent s’adsorber aura les caractéristiques suivantes :

Il n’y a qu’un composé qui peut s’adsorber ;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- I l n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \,.\, C_e}{1 + b.\ C_e} \qquad \textbf{II. 2}$$

Ce : concentration à l'équilibre, exprimée (mg/l) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg/g);

b : paramètre de Langmuir ;

L'équation est linéarisable de la manière suivante : [45]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b.q_m}.\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad \textbf{II. 3}$$

En traçant la droite $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche. En ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence des sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Notons que certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans dimension indiquant si l'adsorption est favorable ou défavorable, il est donné par l'équation suivante : [46]

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \qquad \textbf{II. 4}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.4).

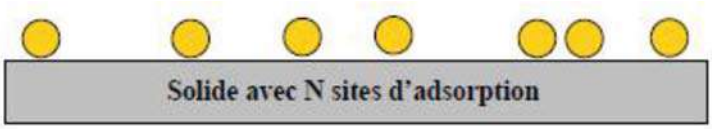


Figure. II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche [46]

II.5.2.2/ Modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (Kf et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

La surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes, l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{q = K_f . C^{\frac{1}{n}}} \qquad \mathbf{II.5}$$

La transformée linéaire de l'équation (04) est la suivante:

$$\log q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} . C_e \qquad II.6$$

Avec :

q_e : La capacité d'adsorption [mg/g] ;

Ce : Concentration à l'équilibre en [mg/l] ;

K_F : Constante tenant compte la capacité d'adsorption ;

1/n : Constante tenant compte l'intensité d'adsorption ;

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car qe croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure a l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées. [47]

II.6/ Cinétiques d'adsorptions

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre. [44]

II.6.1/ Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par lagergren, la loi de vitesse s'écrit :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$$

II.6.2/ Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

La constante de vitesse d'adsorption du second ordre est déduite à partir du modèle établi par l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad \text{II.7}$$

Avec:

q_t: Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

k_1: Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

k_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

II.7 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.7.1 Influence de Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimie-sorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique. [48]

II.7.2 Influence de pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaire. [49]

II.7.3 Influence de la surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. [50]

II.7.4 Influence de l'adsorbats

Dans une solution multi composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée. [51]

II.7.5 Influence de polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,…..).

II.8/ Les adsorbants

II.8.1/ Charbon actif

Les plus employés sont obtenus par calcination de noit de coco. Leur utilisation est universelle, la désorption se faisant généralement par solvants.

- Sulfure de carbone seul pour les composés apolaires ou peu polaires (hydrocarbures saturés, benzéniques, halogénés, cétones, esters).
- Sulfure de carbone additionné de petites quantités d'alcool méthylique pour les dérivés polaires (alcool, phénols,….). [52]

II.8.2/ Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH) 4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. [53]

II.8.3/ Polymère poreux

Ces produits, d'un cout beaucoup plus élevé que les précédents, ne sont souvent utilisés que dans des cas particulièrement délicats. On effectue généralement l'analyse après désorption thermique. [54]

II.8.4/ Les argile

L'argile est une terre volcanique c'est une source naturelle de minéraux et d'oligoéléments (notamment silice, silicates d'aluminium, magnésium, calcium, fer, phosphore, sodium, potassium, cuivre, zinc, sélénium, cobalt, manganèse…) qu'elle renferme dans des proportions variables. L'argile désigne une grande variété de roches argileuses, qui peuvent être de différentes couleurs (verte, rouge, bleue, jaune, grise, blanc, brune, rose…). Sa couleur varie en fonction des oxydes de fer (limonite) qu'elle renferme. [55]

1/ L'origine des argiles

Trois origines des minéraux argileux sont :

- **Héritage et altération :** Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances (ex: argiles des fonds océaniques).
- **Néoformation en milieux confiné :** Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporitiques sur salés. [56]

2/ Classification et structure des minéraux argileux

2.1/ Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions O_2^- et OH^- .Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l’ensemble de la structure.

L’épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l’aluminium, entouré par des atomes d’oxygène et des groupements hydroxyles (figure II.10). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. L’épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å. [57]

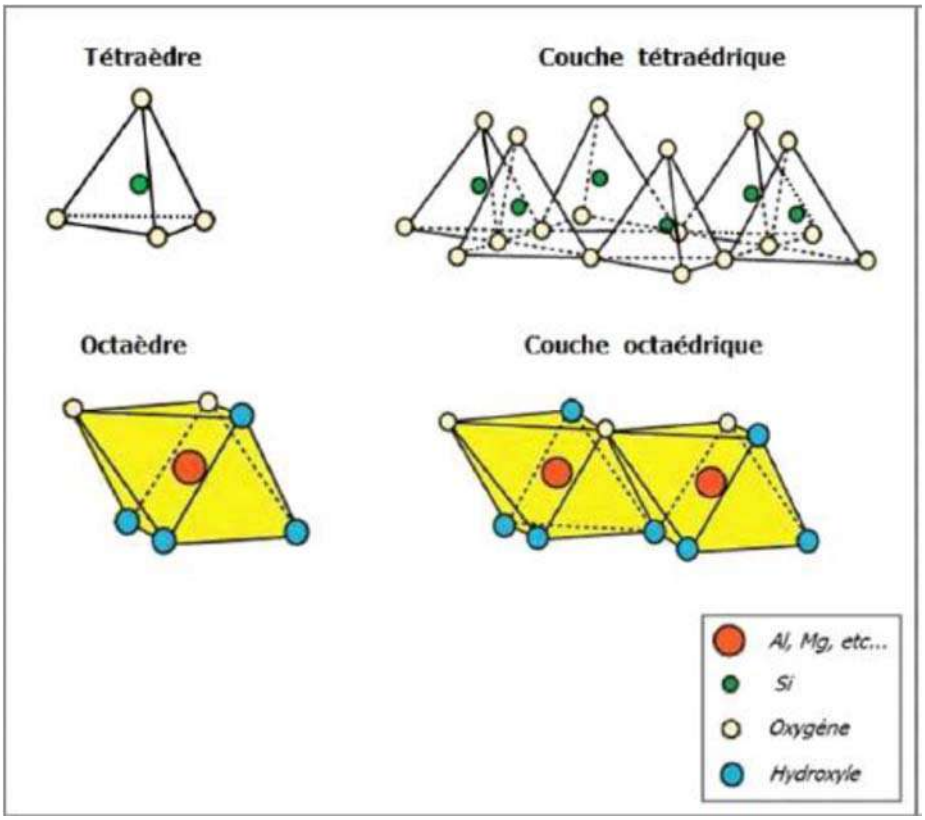


Figure II.5 : Représentation des couches tétraédrique et octaèdre. [58]

2.2/ Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur l'épaisseur du feuillet ou sa constitution, on distingue trois familles principales des argiles :

- **Minéraux à 7Å ou de type 1 :1 (TO)**

Le feuillet élémentaire de ces phyllosilicates est formé par la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O), son épaisseur est d'environ 7Å. A ce type correspond la kaolinite qui est l'un des minéraux argileux le plus courant.

- **Minéraux a 10 Å ou de type 2:1 (TOT)**

Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'épaisseur de base du feuillet est de 10Å. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites.

- **Minéraux à 14 Å ou de type 2 :1 :1 (TOTO)**

Le feuillet de type 2 :1 :1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille du chlorite. [59]

3/ Les Smectites :

Ce type de minéraux est caractérisé par une capacité d'échange cationique très élevée due à des substitutions isomorphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans l'espace interfoliaire. [60]

Les minéraux les plus importants de cette famille sont : la montmorillonite, l'hectorite et la saponite et beidellite.

La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme Na^+ et Ca^{2+}.

La bentonite est une argile naturelle constituée essentiellement de la montmorillonite, elle est soit sodique soit calcique. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. [61]

4/ Les bentonites

La bentonite est une catégorie d'argile que l'on retrouve dans les cendres volcaniques. A sa découverte, ses propriétés remarquables étaient encore inconnues au point ou elle était assimilée à toute autre argile. Mais suite à une recherche effectuée en 1961, les chercheures en sont arrivées à la conclusion que cette argile favorisait l'évacuation des toxines hors du corps humain. [62]

4.1/ Structure et composition de la bentonite

C'est une terre douée d'un gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée, principalement par un minéral argileux appelé montmorillonite.

C'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2 :1 séparée par des molécules d'eau et des cations échangeables (Figure II.5). Le feuillet est constitué par une couche médiane d'ion aluminium hexacoordonnés entre deux couches d'ion de silicium tétraédriques. [63]

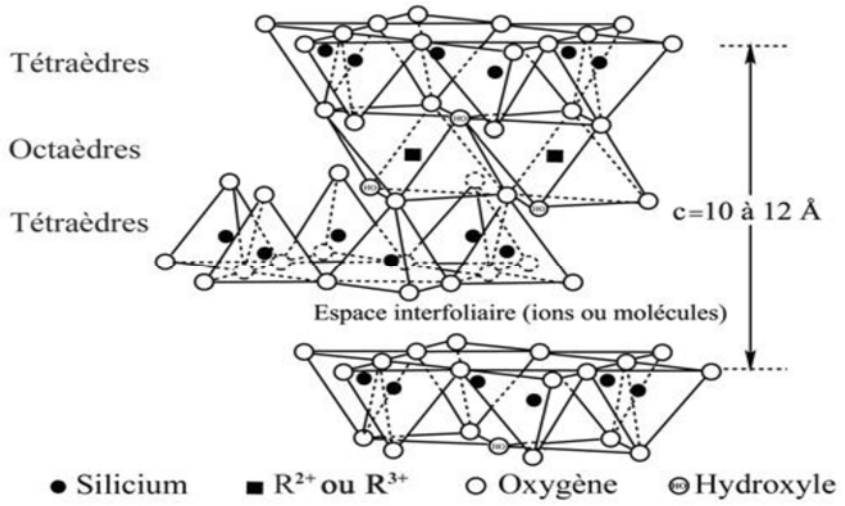


Figure II.6 : Représentation structurale de la montmorillonite. [64]

4.2/ Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

4.2.1/ La capacité d'échange cationique (CEC)

La principale origine de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein de réseau cristallin, résultant du remplacement des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de même taille mais de charge inférieure à Mg^{2+} ou Fe^{2+}. [66]

4.2.2/ La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. [67]

4.2.3/ La surface spécifique :

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. [68]

5/ Rétention des métaux par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont:

- Précipitation : Engendre l’apparition d’une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d’une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène;
- Absorption : Correspondant à la migration d’espèces dissoutes vers l’intérieur du solide;
- Echange d’ion : Correspondant au remplacement d’un ion initialement présent en position échangeable, par un ion présent à l’état dissous.
- Adsorption : est engendré par la formation de liaison de type physique ou chimique entre la surface d’argile et d’espèce dissoute. Dans notre étude on s’intéresse à ce phénomène. [69]

Conclusion

D’après ce chapitre on peut définir l’adsorption comme procédé de séparation plus importante, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés. Nous allons donner quelques généralités sur l’adsorption pour mieux définir l’importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l’adsorption.

Enfin, nous avons cité aussi quelques généralités sur le principal adsorbant de ce travail, **l’argile**, par exemple la classification, la structure et les propriétés.

III.1/ Introduction

Ce chapitre expose les matériels et les réactifs utilisés, ainsi que la procédure expérimental suivie lors cette étude. Les tests de dépollution par adsorption de l'eau contaminée par les métaux lourds, les méthodes d'analyse sont aussi détaillés.

III.2/ Matériels et produits :

III.2.1/ Adsorbant et produits utilisés :

- Le sulfate de fer ($CdSO_4$). M = 208.474 g/mol.
- Le sulfate de fer II ($FeSO_4$). M= 152.02 g/mol
- Argile de Maghnia (bentonite) en poudre.
- Acide chlorhydrique concentrée à 1N (HCl), M= 365.5 g/mol.
- Hydroxyde de sodium à 0.1N (NaOH), M= 40 g/mol.
- L'éthanol de masse volumique 0.8172 g/cm^3.
- Sulfate de fer et d'ammonium ($(NH_4)_2$ Fe $(SO_4)_2$ $6H_2O$), C= 0.12 mol/l.
- Acide sulfurique dilué, C (H_2SO_4) = 4mol/l.
- Dichromate de potassium, C ($K_2Cr_2O_7$) = 0.040 mol/l.
- Sulfate de mercure ($HgSO_4$).
- Sulfate d'argent (Ag_2SO_4).
- Phénanthroline 1 .10 monohydrate ($C_{12}H_8N_2H_2O$).
- L'eau distillée : utilisée pour la préparation des différentes solutions, avec un PH= 7.

III.2.2 Appareillages

- Verreries de laboratoire.
- FTIR Spectrophotomètre infrarouge(SHIMADZU).
- Conductimètre (HANA instruments).
- Agitateur magnétique
- PH mètre(STARTER 300)
- Etuve (MEMMERT)
- Thermomètre chektemps℃
- Balance de précision (METTLER)
- Spectrophotomètre UV- VISIBL (UV-mini 1240) (SHIMADZU).

Les figure des appareilles utilisés sont représentés à l'annexe (N° 2).

III.3/ Préparation d'adsorbant :

Le traitement de la bentonite naturelle consiste à l'éliminer tous les impuretés, contenus dans sa formation. Parmi ces éléments on trouve la silice libre, le quartz, la cristobalite et la petite quantité d'oxyde dont du fer. Donc, on à débarrasser toute ces phases cristalline et récupérer de la montmorillonite par les opérations suivantes :

- D'abord, nous avons procéder à une purification par sédimentation dans l'eau qui permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies de tailles inférieures à 2 µm.
- Après filtration, on met les papiers filtres dans l'étuve à T°= 105°C pendant 24h.
- Enfin, on a récupéré la couche séché afin d'avoir la montmorillonite en poudre.

III.4/ Caractérisation de la bentonite

- **Humidité**

Peser 0.01 g de la bentonite puis sécher à une température de 75°C, après 48h peser l'échantillon séché. La teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante :

$$\boldsymbol{H}(\%) = \frac{\mathbf{m_0 - m_1}}{\mathbf{m_0}} \mathbf{.100} \qquad \textbf{III.1}$$

Avec :

H(%) : l'humidité,

m_0 : Masse de la bentonite avant séchage (g).

m_1 : Masse de la bentonite après séchage (g).

- **Colloidalité :**

Peser 4g d'argile brute dans 100 ml d'eau, on ajoute 0.2 g de MgO pour la défloculation. On agite la solution pendant quelque temps, après 24h on mesure le volume. La Colloidalité est mesuré par la formule suivant :

$$\mathbf{C = (100 - V)/100} \qquad \textbf{III.2}$$

Avec :

C : Colloidalité.

V : le volume mesuré en ml.

100 : volume de la suspension.

- **Conductivité électrique**

On mélange 1g de la bentonite avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre.

- **pH_0**

Dans une fiole gaugé de 1L on introduit une masse de 0.58 g de NaCl et on termine avec l'eau distillé, On met la solution dans des flacons de 125ml (6 flacons). On ajuste le pH pour chaque flacon à des valeurs de 2, 4, 6, 8, 10 et 12 avec l'HCl et le NaOH de 0.1N, on ajoute 0.15g de bentonite dans chaque flacon. On assure l'agitation des solutions à l'aide d'un secoueur, après 48h on filtre les solutions et remesurer les pH par un PH mètre.

- **Masse volumique apparente**

On introduit une masse M_0 de la bentonite, broyés et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égale à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{p_{app} = \frac{m_0}{V_0}} \qquad \textbf{III.3}$$

Avec :

ρ_{app}: Masse volumique apparente (g/cm^3).

m_0 : masse de bentonite (g).

V_0 : Le volume de l'éprouvette (ml).

- **Masse volumique réelle**

La masse volumique réelle a été déterminée en introduisant une masse m_0 de la bentonite broyés et séché. Le vide existant entre les particules a été rempli par l'éthanol de masse volumique 0.8172 g/cm^3 à une température de 25°C. La masse volumique est déterminée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_T} = \frac{m_0}{(V_0 - m_{E/\rho_E})}} \qquad \textbf{III.4}$$

Avec :

$\boldsymbol{\rho_E}$: Masse volumique de l'éthanol = 0.8172 (g/cm^3).

ρ_r: Masse volumique réelle (g/cm^3).

m_0 : Masse de bentonite qui occupe le volume du pycnomètre(g).

m_E : Masse de l'éthanol ajouté pour remplir le pycnomètre (g).

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La surface spécifique déterminée par la relation suivante :

$$S = \frac{6\,C_B}{d_P.\rho_{app}} \qquad \textbf{III.5}$$

Avec :

S : Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3).

C_B : Concentration de la bentonite = 1 g/l.

d_p : Diamètre moyen du grain de bentonite = 2. 10^{-6} m.

ρ_{app}: Masse volumique apparente de la bentonite (g/cm^3).

- **Surface spécifique**

Elle est calculée à partir de l'expression suivant :

$$A = \frac{6}{\rho_{app} - \rho_{réelle}} \qquad \textbf{III.6}$$

III.5/ Méthodes de calculs

III.5.1/ Les courbes d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnages on a effectué la lecture de l'absorbance de chaque concentration à l'aide de l'UV-VISIBLE

III.5.2/ Le spectrophotomètre UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre est un instrument utilisé pour la mesure quantitative de la lumière absorbé par une substance chimique en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, Le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif [70]

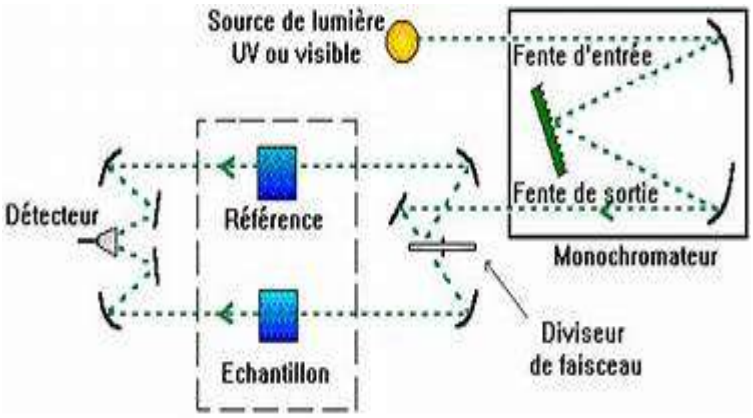


Figure III.1 : schéma d'un spectrophotomètre. [70]

Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie certaines l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

- **Loi de Beer-Lambert**

La loi de beer Lambert consiste à étudier la relation entre l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière transmise. Vu que l'intensité incidente décroit d'une manière exponentielle, on peut écrire :

$$I = I_0 e^{-KIC} \qquad \text{III.7}$$

Et

$$A = \epsilon . C . I \qquad \text{III.8}$$

Avec:

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur D'onde considérée ($L.cm^{-1}.g^{-1}$)

c : Concentration massique du composé dosé (g/L)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

C = c /M : Concentration en quantité de matière ($mol.L^{-1}$)

M : Masse molaire ($g.mol^{-1}$)

ε =M. k : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)

Le coefficient **ε** est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [71].

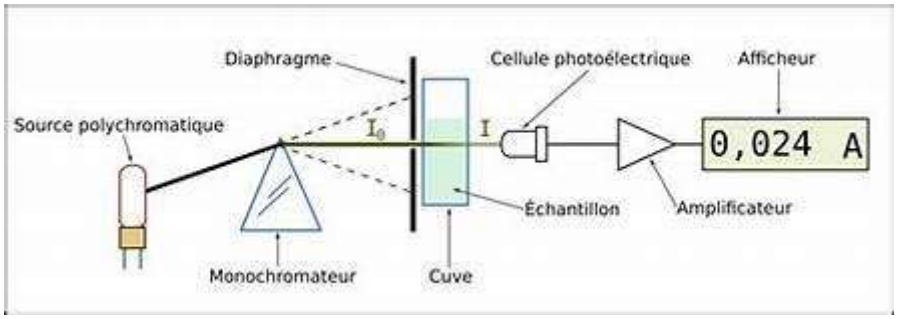


Figure III.2: Le trajet optique.

III.5.3/ Calcule des quantités adsorbées

On introduit des quantités connues de bentonite dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, La quantité des échantillons adsorbés (Q) est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_B}} \qquad \textbf{III.9}$$

Avec :

- q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.
- C_0 : Concentration initiale en métaux lourds (Cd et Fe) (mg/l).
- C_e : Concentration en métaux lourds (Cd et Fe) (mg/l).
- C_B : Concentration d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

Le taux de décoloration R(%) est donné par la relation suivant :

$$\mathbf{E(\%) = 100 * (C_0 - C_e)/C_0} \qquad \textbf{III.10}$$

III.5.4/ Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour l'étude de la diffusion, de la réflexion, et de l'absorption ou de la transmission du rayonnement IR dans la gamme spectrale de 800 nm à 1000 000nm (0,8 à 1000 µm). Dans la littérature plus ancienne (avant 1970), le rayonnement IR était mesuré en termes de longueurs d'onde en microns (µm). De nos jours,

l'unité nombre d'onde (ν) est utilisée presque exclusivement. La relation entre le nombre d'onde en m^{-1} et la longueur d'onde (λ) en µm est donnée par: $\upsilon = 1/\lambda$

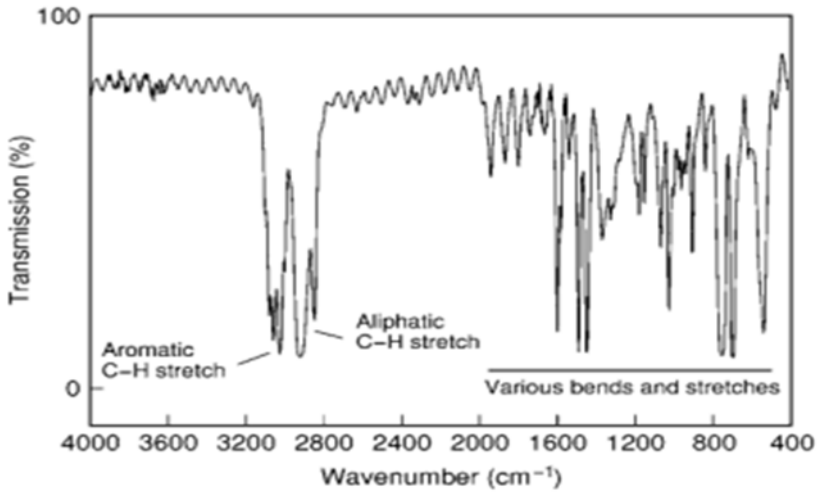


Figure III.5 : Explication de résultat de la lecture sur la spectroscopie IR [72]

Dans cette étude, les analyse Infrarouge ont été réalisée sur un spectrophotomètre à transformé de fourrier (FTIR) piloté par un microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 5000 cm^{-1}.

III.6.1 Application industrielle

III.6.1 Les analyse avant et après traitement des eaux

III.6.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

Mettre 10 ml de l'échantillon pour analyse, diluer si nécessaire dans un tube à DCO mètre (toujours le total est de 10 ml).

- Mettre 10 ml d'eau distillé dans un tube à DCO mètre (c'est le blanc) (effectuer 2 essais à blanc).
- Mettre 10 ml d'hydrogenophtalate de potassium dans un tube à DCO mètre (c'est le témoin).

- Ajouter pour chaque tube 5 ml de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ et quelques billes en verre (régulateur d'ébullition) et agiter soigneusement.
- Ajouter lentement 150ml d'acide sulfurique – sulfate d'argent sous hotte.
- Mettre le DCO mètre en marche à une température 150℃ pendant 120 min.
- Une fois les 120 entame, éteindre le DCO mètre et laisser les tubes refroidir.
- Diluer le contenu de chaque tube dans une éprouvette de 100 ml à environ 75 ml.
- Mettre 1 à 2 gouttes de l'indicateur ferroine, et titrer avec la solution sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr).

La DCO, exprimée en gramme par litre, est donnée par la formule suivant :

$$\mathbf{DCO = 800 * \frac{C(V_1 - V_2)}{V_0}} \qquad \textbf{III.11}$$

Avec :

C : La concentration en quantité de matière, exprimée en mol par litre, de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

V_0 : Le volume en millilitres, de la prise d'essais avant dilution.

V_1 : Le volume en millilitres de la solution de sulfate de fer et d'ammonium utilise pour l'essai blanc.

V_2 : Le volume en millilitres, de la solution de sulfate de fer et d'ammonium utilise pour l'échantillon.

8000 : La masse molaire en milligrammes par litre de $½O_2$.

III.6.1.2 Demande biologique en oxygène (DBO_5)

La demande biologique en oxygène après 5 jours (DCO_5) d'un échantillon est définit comme étant la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies dans des conditions bien définit telle que la température 20°C l'obscurité, l'agitation après une durée de 5 jours.

- On peut estimer la valeur de la DBO à partir de la valeur de la DCO. La formule de la DBO estimée (mg/l) = 80 % * DCO.
- D'après la valeur de la DBO estimée en mg/l on peut se refaire à un tableau de gamme, qui nous indique le volume à prendre de notre échantillon ainsi que la valeur du facteur.

Tableau III.1 : les gammes qui indique le volume à prendre de l'échantillon ainsi que la valeur de facteur.

DBO estimée mg/	Prise d'essai (ml)	Facteur	DBO estimée mg/l	prise d'essai (ml)	Facteur
0-40	432	1	0-400	164	10
0-80	365	2	0-800	97	20
0-200	250	5	0-2000	43.5	50

- Des que le volume de la prise d'essai est connu, on l'introduit dans le DBO mètre
- Introduire un barreau magnétique dedans.
- Placer la capsule qui va contenir 2 postilles de NaOH pour capter le DCO.
- Fermer avec l'oxitop et régler à zéro.
- Mettre une étiquette sur chaque bouteille contenant la date de prélèvement et d'analyse, ainsi que l'identification de l'échantillon.
- Mettre le DBO mètre en marche pendant 5 jours.

DBO_5 (mg/l) = lecture au bout de 5 jours * facteur

III.6.1.3 Dosage électrique de nitrate (NO^{3-})

Dans une capsule on met 10 ml d'échantillon, ajouter 1 ml de salicylate de Na^+,

- évaporer à sec dans une étuve à 80°C,
- laisser refroidir, ajouter 2 ml d'acide sulfurique,
- atteindre 10 min après ajouter 15 ml d'eau distillée et 15 ml de solution d'hydroxyde de Na^+ et de K^+ qui développe couleur jaune,
- effectuer la lecture à 415 nm
- la lecture en azote nétrique en mg/l ⟶ Spectrophotomètre donne la teneur en nitrate NO_3^-

III.6.1.4 Dosage des ortophosphate :

Réaction des ions ortophosphate avec une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimonyle- phosphomolybdate.

- Réduction du complexe par l'acide ascorbique pour former un complexe de molybdène fortement coloré en bleu.

Le mode opératoire de ce dosage est le suivant :

- Le volume maximum de la prise d'essai est de 40 ml (diluer si nécessaire), le dosage de concentration d'ortophosphate allant jusqu'à 0.8 mg/l
- Ajouter 1 ml d'acide ascorbique et agiter.
- Ensuite ajouter 2 ml de molybdate acide, agiter.
- Compléter à 50 ml avec de l'eau dans des fioles jaugées de 50 ml.
- Laisser le temps de réaction bleu indique la présence des PO_4^{3-}. Faire la lecture des échantillons à une 880 nm.
- Les résultats sont donnée directement en P-PO_4^{3-} Pour les convertir en PO_4^{3-} multiplier le résultat par 10

III.6.1.5 Dosage de l'ammonium : NH_4^+

Le principe de ce dosage est le mesurage spectrométrique du composé bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et hypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium.

IV.1/ Introduction

Ce chapitre expose tous les résultats de l'étude de l'adsorption compétitive de fer et de cadmium sur la bentonite. La caractérisation de l'argile, l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption en mélange, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption et la cinétique d'adsorption ont été présentés.

IV.2/ Caractérisation de la bentonite

IV.2.1/ Caractérisation par infrarouge(IR)

Les spectres infrarouges des échantillons sont représentés les figure (IV.1 et IV.2). Ces analyses permettent d'identifier les différents groupements fonctionnels qui constituent la structure de la bentonite avant et après l'adsorption. Les bandes des spectres sont donnée dans les tableaux VI.1 et VI.2.

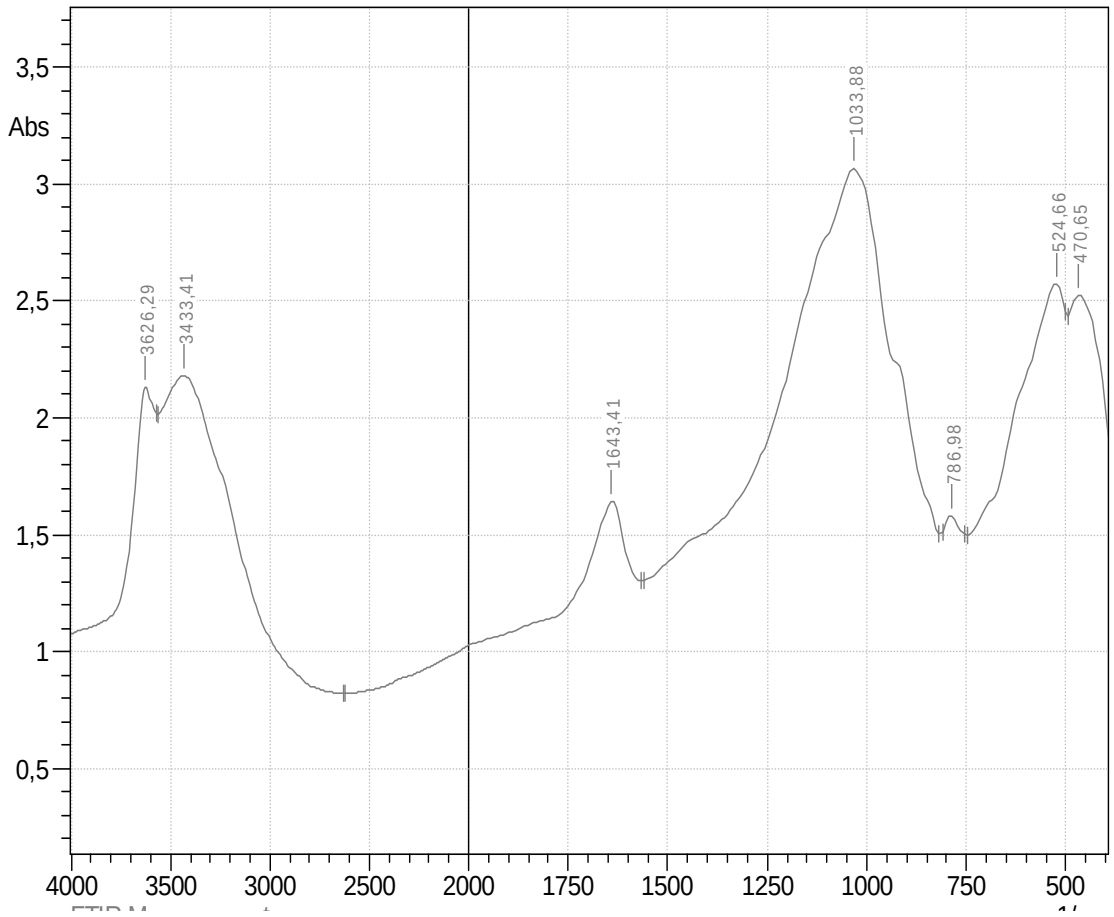


Figure IV.1 : Spectre du rayonnement IR appliqué sur la bentonite avant l'adsorption

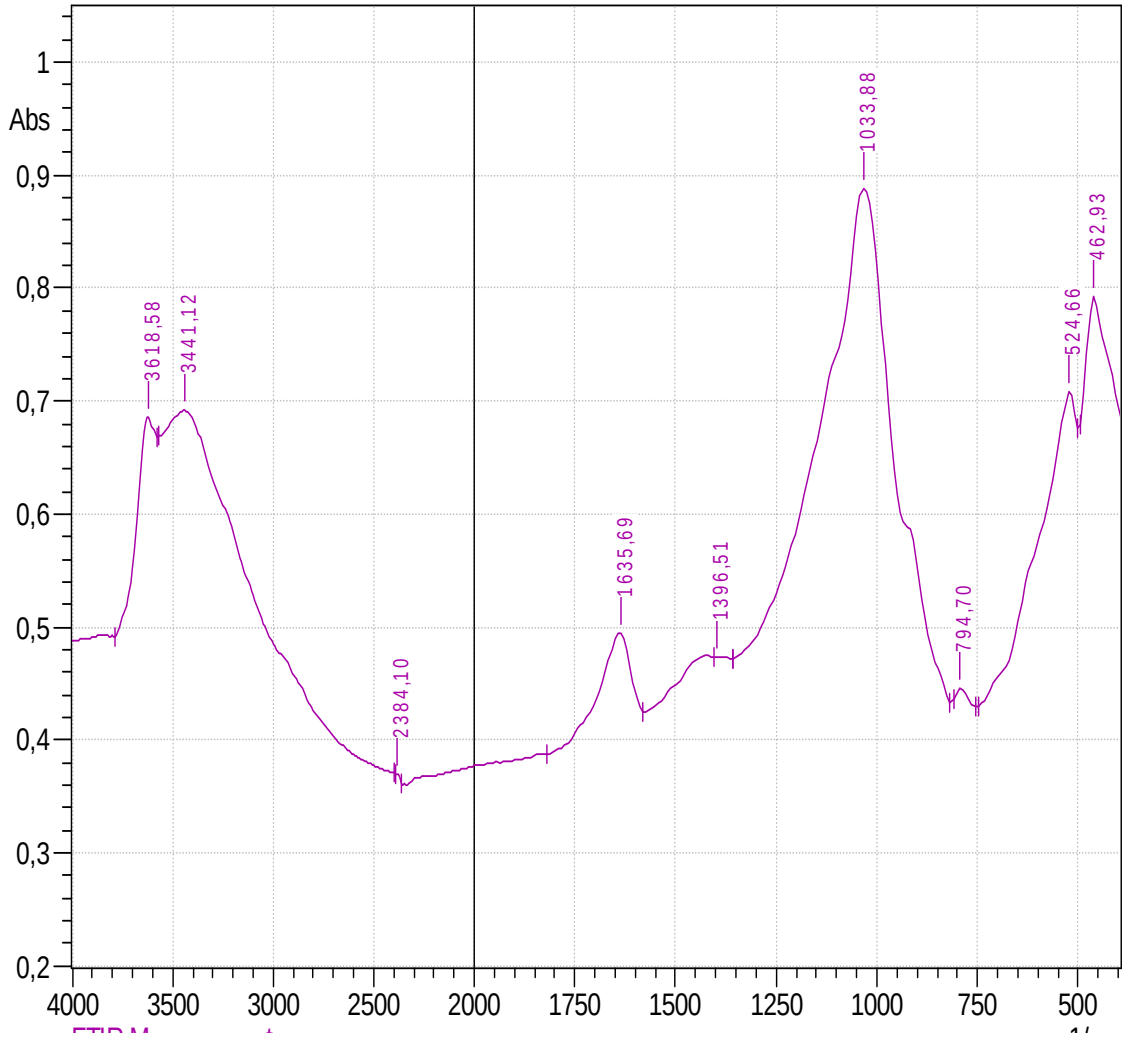


Figure IV.2 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur la bentonite après l'adsorption

Tableau IV.1 : bandes d'adsorption IR de la bentonite avant l'adsorption

Liaison	**Nombre d'onde λ avant l'adsorption cm^{-1}**	**liaison**	**Nombre d'onde λ avant l'adsorption cm^{-1}**
O-H (alcool libre)	3433.41-3626.29	N-H (ions ammoniums)	2350
C=C aromatique	1643.41	C=CH2	786.98
C-N Amine aliphatique	1033.88	C-H Benzène méta-disub	470.65-524.66

Tableau IV.2 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite après l'adsorption

Liaison	**Nombre d'onde λ avant l'adsorption cm^{-1}**	**liaison**	**Nombre d'onde λ avant l'adsorption cm^{-1}**
C-O (alcool primaire)	1050	O-H Acide carboxylique	3530
C=O acides carboxyliques	1800	C=C aromatique	1643.41
O-H Alcool libre	3441.12-3618.58	C-H Benzène méta-disub	470.68-524.66

Les pics entre 3441.12 cm^{-1} 3618.58 cm^{-1} correspondent aux bandes (O-H), les pics à 470.68 et 524.66 cm^{-1} caractérisent les bandes (N-H), les pics entre 1600 cm^{-1} correspondent aux bandes (C=C).

IV.2.2 Caractérisation physico-chimique d'argile de bentonite

Les caractéristiques physico-chimiques de la bentonite sont représentées dans le tableau suivant (Tableau IV.3) :

Tableau IV.3 : Les caractéristiques physico-chimique de bentonite.

paramètres	**Résultats**	**unité**
Humidité	11	%
masse volumique apparente	0,945	g/m^3
masse volumique réelle	4,05	g/m^3
surface spécifique par unité de volume	3174,6	m^2/m^3
surface spécifique par unité de masse	1,93	m^2/g
Colloidalité	91	%
pH	10	_
pH_0	8	_
Conductivité électrique	495	us

IV.3 Résultats et interprétations

IV.3.1 Courbe d'étalonnage

Avant tous on a déterminé la longueur d'onde maximale de chaque échantillon pour déterminer l'absorbance. Le tableau IV.1 indique les longueurs d'onde maximum (λ max) pour ces deux solutions

Tableau IV.4 : valeurs de λ_{max} des adsorbats

Adsorbats	Le fer	Le cadmium
λ_{max} (nm)	312	218

Les courbes des figures 3 et 4 (voire l'annexe p.3) donnent des droites qui passe par l'origine obéit à la loi de Beer- Lambert, les calcules ont permis d'établir les équations des droites utilisées pour calculer les concentrations des métaux lourds des solutions obtenues après adsorption.

IV.3.2 Etude paramétrique de l'adsorption compétitive du Fer et de cadmium sur la bentonite

IV.3.2.1 Cinétique d'adsorption

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption compétitive pour déterminer le temps d'équilibre. Nous avons fixé la concentration de l'adsorbant et avec des concentrations différentes pour le cadmium et le Fer. Le filtrat obtenu est analysé par le spectrophotomètre UV-visible pour déterminer le temps d'équilibre de chaque métal.

Les figures (IV.3 et IV.4) représentent les cinétiques d'adsorption du Fer et de cadmium sur la bentonite pour les conditions opératoire suivantes :

Pour le fer et le cadmium

- Concentration initiale C_0= de 50 à 300 mg/l
- Volume de v = 250 ml
- Vitesse d'agitation w = 250tr/min
- Concentration d'adsorbant C= 1 g/l
- T = 24°C

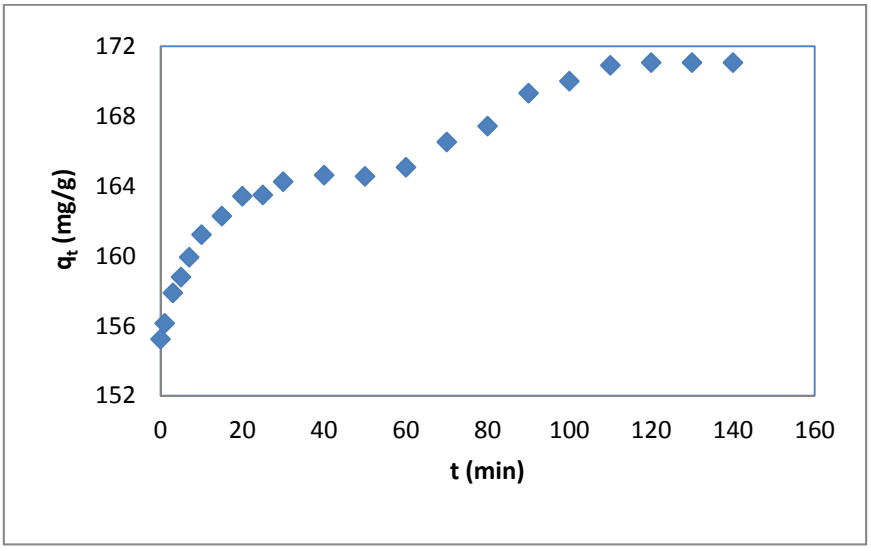


Figure IV.3 : Cinétique d'adsorption du Fer sur l' argile.

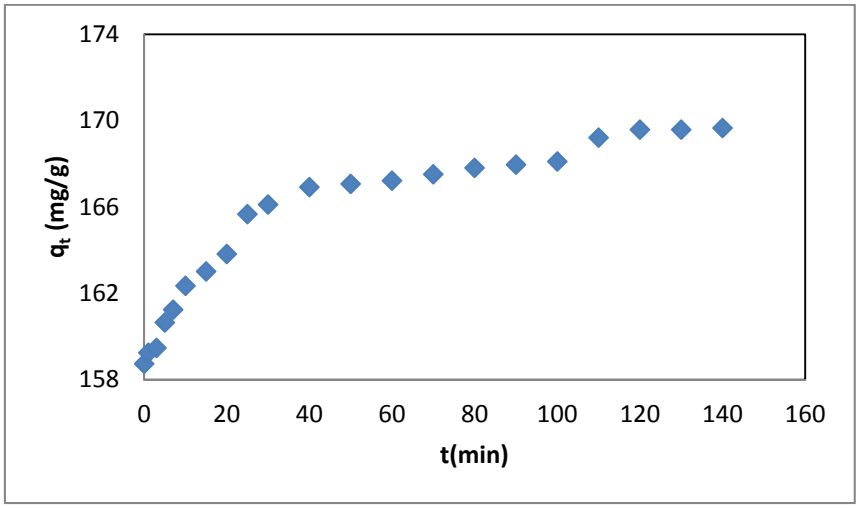


Figure IV.4 : Cinétique d'adsorption du cadmium.

D'une manière générale nous observons que la quantité adsorbées augmente en fonction du temps, cette dernière montre que les courbes caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée du fer et du cadmium dés les premières minutes de contact bentonite- solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre et de 120 min pour le fer et le cadmium.

Les deux courbes cinétiques d'adsorption sont réparties en trois parties :

- La première partie s'étale de **0 à 50 min** pour le Fer et de **0 à 25 min** pour le cadmium **:** une augmentation très rapide des quantités adsorbées en fonction de temps, pouvant être expliquée par la grande disponibilité des liaisons physiques de Van Der Waals.

- La deuxième partie s'étale de **50 à 110 min** pour le cadmium et de **25 à 110 min** pour le Fer, cette étape est beaucoup plus lente, on peut dire que, pratiquement tous les sites sont occupés.
- La troisième partie s'étale de **110 à 140 min** pour le fer et le cadmium, l'état d'équilibre est atteinte.

IV.3.2.2/ Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les constantes de vitesse d'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite pour le pseudo premier, et le pseudo second ordre sont déterminées graphiquement. Les résultats sont représentés sur les figures IV.5, IV.6, et Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau **IV.5.**

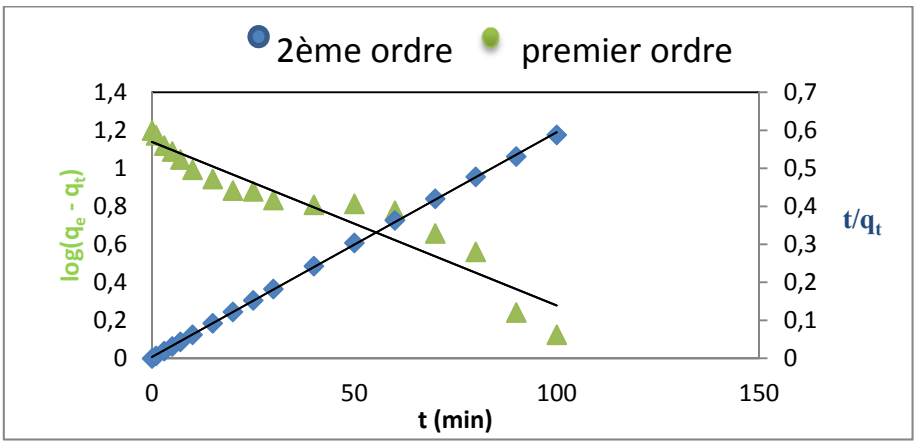


Figure IV.5 : Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le Fer sur la bentonite.

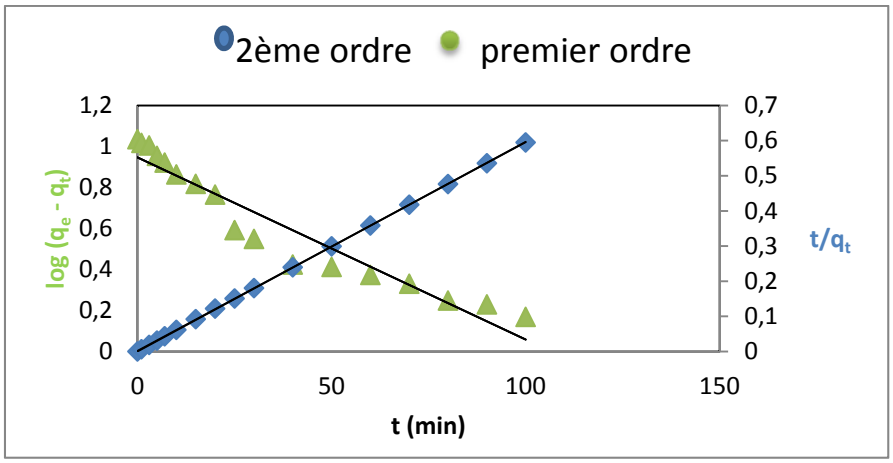


Figure IV.6 : Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le cadmium sur la bentonite.

Tableau IV.5 : Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux métaux (le Fer et le cadmium)

	Pseudo-deuxième ordre				**Pseudo-premier ordre**			
	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e expérimentale	Q_e théorique	K_2 (mg/g. min^{-1})	R^2	q_e expérimentale	q_e théorique
Le Fer	0.005	0.999	168.11408	200	0.008	0.912	168.11408	1.003
Le cadmium	0.008	0.999	171,4460	333.3	0.008	0.923	171.44602	1.001

On observe que la capacité d'adsorption théorique est élevée par rapport à capacité d'adsorption expérimentale. Par ailleurs on remarque que, dans le cas de la cinétique du premier ordre des coefficients de corrélation est de (R^2= 0.91, 0.92), par contre dans le cas de la cinétique du deuxième ordre des coefficients de corrélation de (R^2= 0.99). Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite est obéit au deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo deuxième ordre.

IV.3.2.3 Influence de la concentration initiale en adsorbant (bentonite)

Pour déterminer la concentration optimale de l'adsorbant on a fixé les concentrations en cadmium et en Fer et on a variée la concentration de montmorillonite (bentonite). Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en adsorbant C_A = (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) g/l
- Concentration initiale d'adsorbat C_{0Fer} = 200 mg/l et pour le cadmium C_{0Cd}= 250mg/l.
- Volume de la solution V= 50 ml.
- Vitesse d'agitation V=250 tr/min.

L'expérience mise sous vitesse d'agitation constante pendant temps d'équilibre de 120 min pour les deux métaux avec une température constante 25°C.

- **Le fer et le cadmium en mélange :** les résultats de la quantité adsorbée et le taux d'élimination du fer et du cadmium en fonction de la concentration de la bentonite est représentée sur les figures IV.7 et 8.

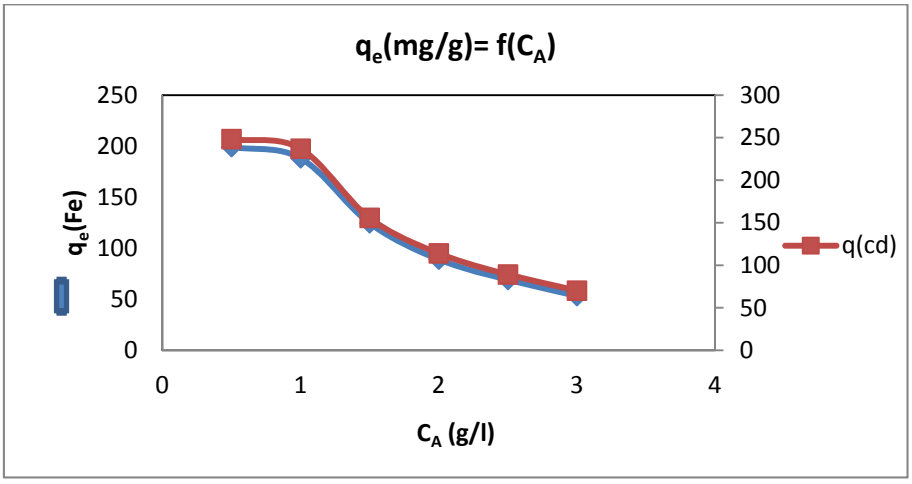


Figure IV.7 : Influence de la concentration de la bentonite sur la quantité adsorbée du fer et du cadmium C_0 = 200 mg/l ; $t_{éq}$= 120 min ; T= 25°C.

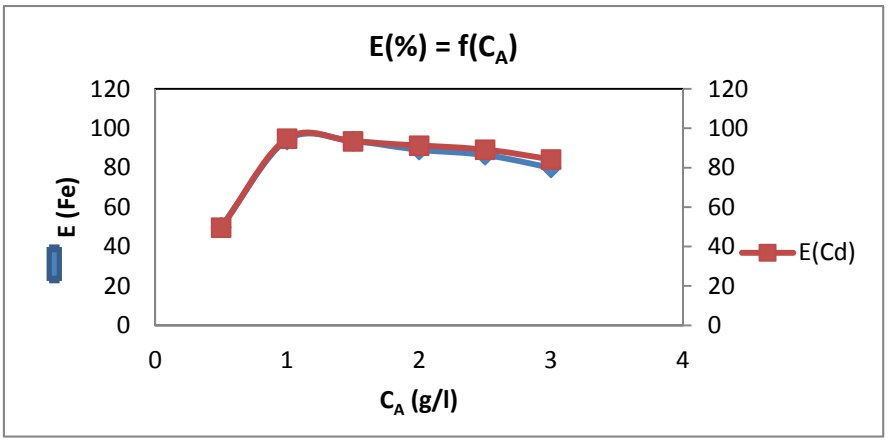


Figure IV.8 : Le taux d'élimination en fonction de la concentration de la bentonite pour les deux métaux C_{0Cd}=250 mg/l ; C_{0Fer}= 200 mg/l ; $t_{éq}$= 120 min ; T= 25°C.

Nous observons une diminution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la bentonite pour les deux métaux **(Figure IV.7)**. D'après la figue IV.8, le taux d'élimination maximal en fonction de la concentration de la bentonite est obtenu pour la même valeur de C_A=1 g/l.

IV.3.2.4 Influence de la concentration initiale en métaux lourds

L'étude de l'influence des concentrations initiales de cadmium et de Fer est essentielle pour optimiser le pouvoir sorptionnel de notre matrice. Donc, on a fixé la concentration initiale en en

cadmium et on a variée la concentration initiale de Fer puis l'inverse. L'expérience à été réalisée dans les conditions opératoires suivantes

- Concentration d'adsorbant C_A = 1 g/l.
- Concentration en métaux lourds C_0= (50, 100, 150, 200, 250, 300) mg/l pour le Fer et le cadmium.
- Volume de la solution V= 250 ml.
- Vitesse d'agitation V = 250 tr/min.

L'expérience déroulai sous vitesse d'agitation constante pendant temps d'équilibre de $t_{éq}$=120 min avec une température ambiante de 24°C.

- **Pour le cadmium**

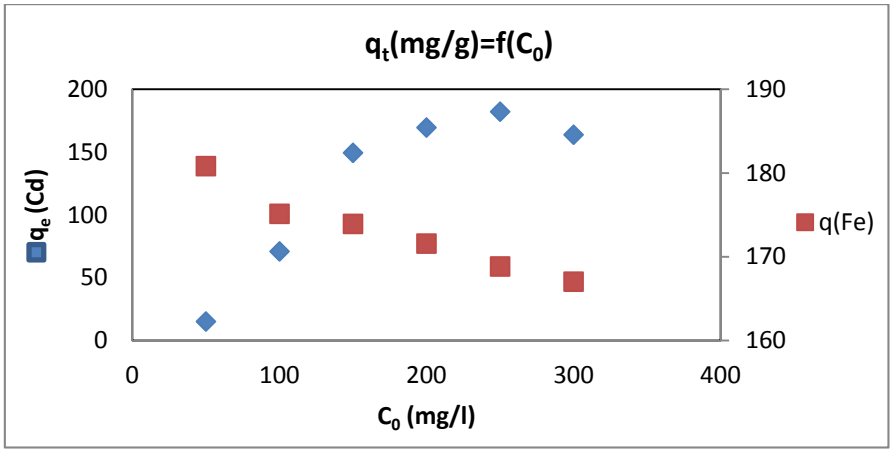


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale en cadmium sur la quantité adsorbée avec la concentration initiale du Fer fixe C_{0Fer} =200mg/l

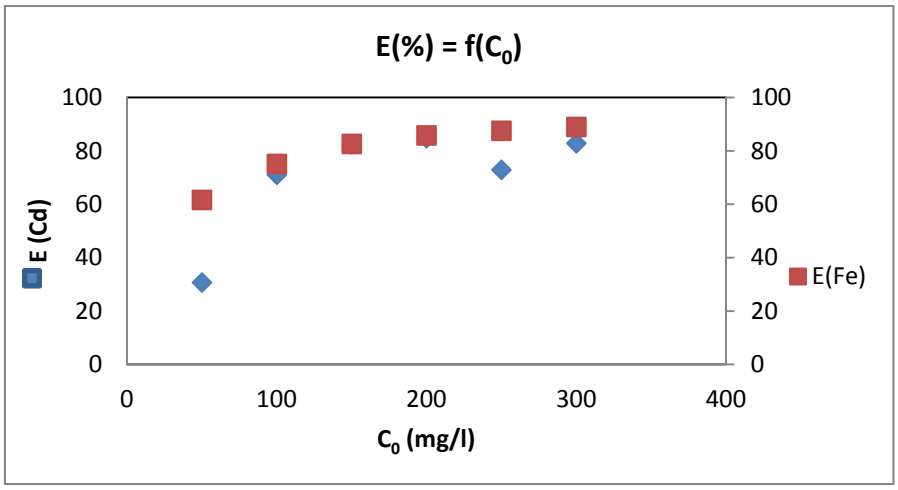


Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale en cadmium sur le taux d'élimination avec la concentration initiale du Fer fixe C_0=200mg/l.

D'après la figure IV.9, nous observons une diminution de capacité d'adsorption de la bentonite pour le Fer dans le mélange, par contre il y a une augmentation de la quantité adsorbée du cadmium en fonction de la concentration initiale. Le taux d'élimination maximal est correspond à la concentration de 200 mg/l pour le cadmium (figure IV.10).

- **Pour le Fer**

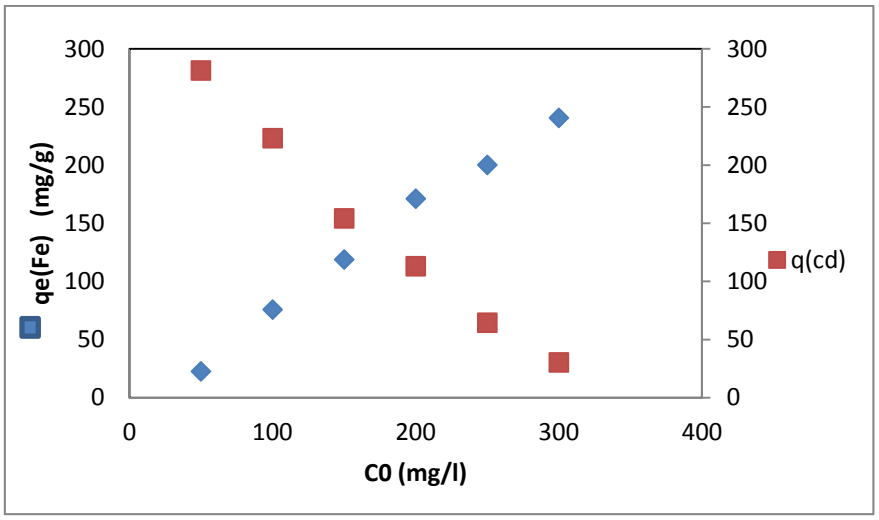


Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale en Fer sur la quantité adsorbée avec la concentration initiale cadmium du fixe C_{0Cd} = 250mg/l

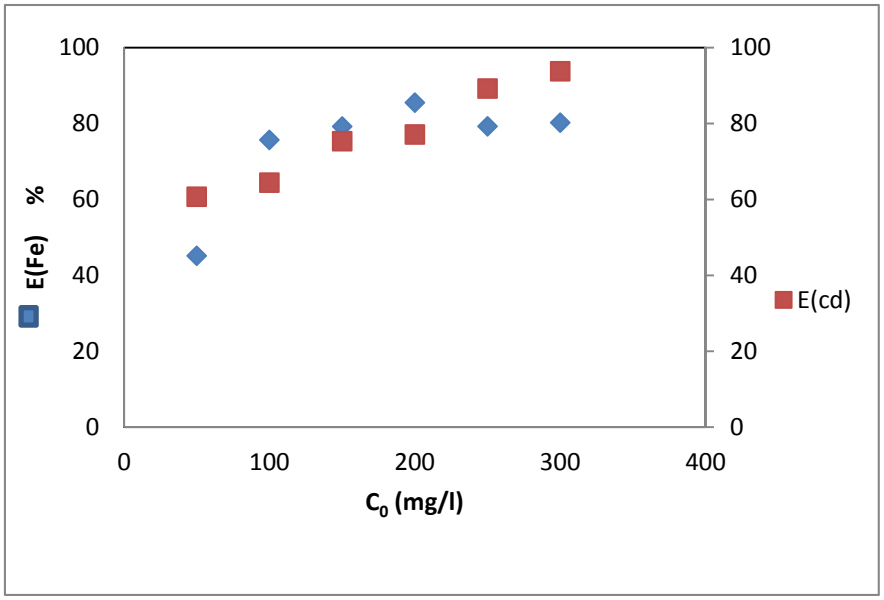


Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale en Fer sur le taux d'élimination avec la concentration initiale du cadmium fixe C_{0Cd}=250mg/l

D'après les deux figures (IV.11 et 12), nous observons une diminution de capacité d'adsorption de la bentonite pour le cadmium dans le mélange, par contre il y a une augmentation de la quantité adsorbée du Fer en fonction de la variation de la concentration initiale de Fer, et le taux d'élimination maximal est correspond à la concentration de 200 mg/l.

IV.3.2.5 Influence de pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption compétitive, en particulier sur la capacité d'adsorption. Pour déterminer ce pH on a fixé les concentrations optimale pour les deux métaux et on a ajusté le pH à des valeurs précises (4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12) avec l'acide chlorhydrique HCl (1N) et NaOH (0.1N). Les solutions ont été filtrées et soumis à la lecture par l'UV- visible, et on détermine le pH pour chaque métal. Les quantités maximales adsorbées des deux métaux sur la bentonite ont été représentées dans les figures suivantes :

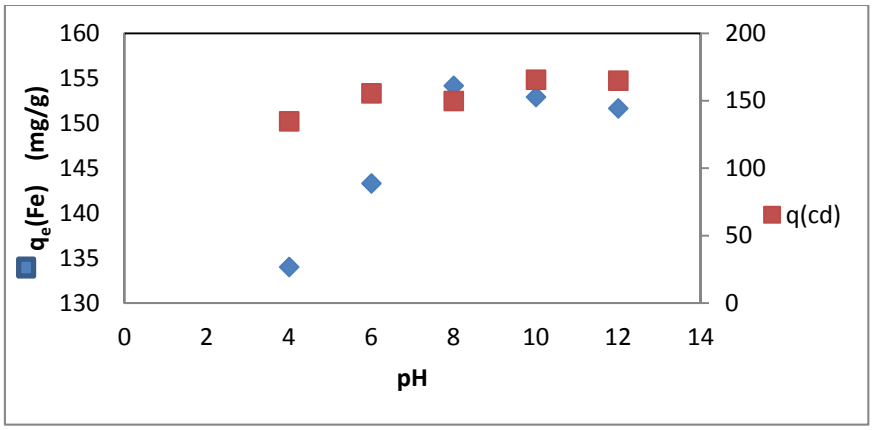


Figure IV.13 : Effet de pH sur l'adsorption du fer et du cadmium sur bentonite (v =250 tr/min, T= 25°C).

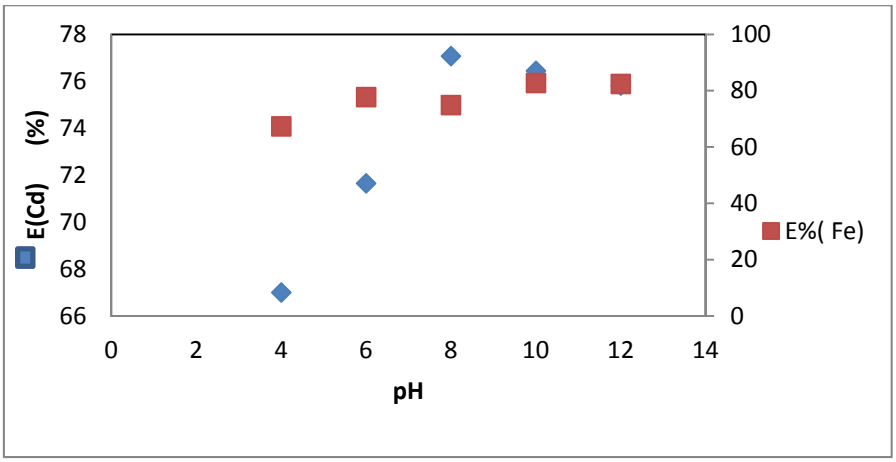


Figure IV.14 : Evolution le taux d'élimination du fer et du cadmium en fonction de pH.

Selon les figure IV.13 et 14, on note que la capacité d'adsorption des deux métaux sur la bentonite ainsi que le taux d'élimination sont élevés lorsque le milieu est de pH= 8 et ceci par comparaison entre les deux métaux.

IV.3.2.6 Influence de température sur l'adsorption compétitive des deux métaux

En plus du pH, l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption compétitive des deux métaux sur la bentonite (montmorillonite) est très importante. Dans cette manipulation et pour chaque métal, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- Température pour les deux métaux T= 10 ; 25 ; 35 ; 45 ; 55°C.
- Concentration d'adsorbant pour les deux métaux C_A= 1g/l.
- Concentration en métaux lourds C_{Fer}= C_{Cd}= 200 mg/l.
- Volume de la solution V = 50ml.
- Le temps d'équilibre 120 min pour les deux métaux.

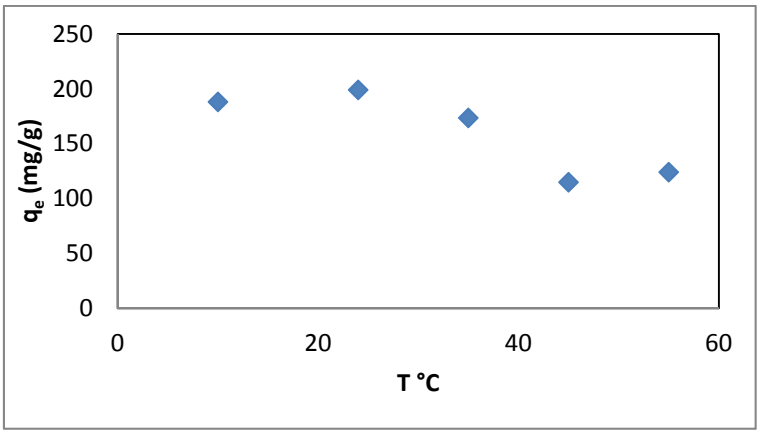


Figure IV.15 : Effet de la température sur l'adsorption du fer sur la bentonite (V= 250tr/min, C= 200 mg/l, PH = 6)

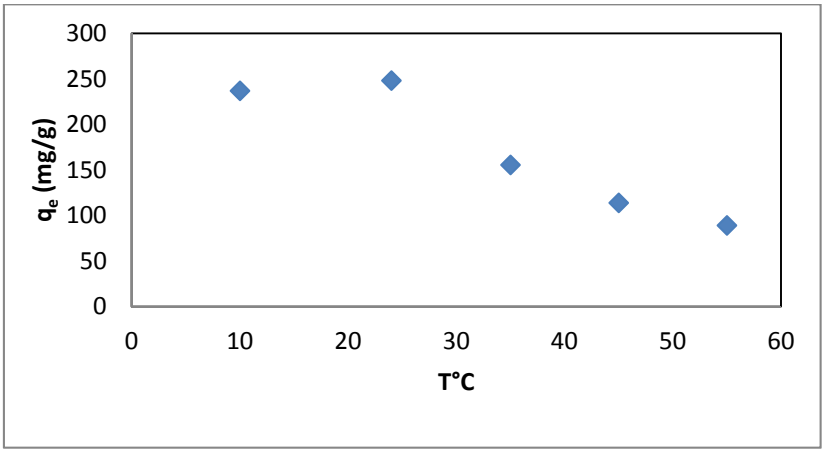


Figure IV.16 : Effet de la température sur l'adsorption du cadmium par bentonite (v=250 tr/min, C= 200 mg/l, pH= 10).

Nous observons que l'augmentation de température entre 10 à 25°C induit une augmentation de la quantité adsorbée des deux métaux sur la bentonite, puis une diminution de la quantité adsorbée à partir de 25°C. Donc, nous remarquons que l'élévation de la température joue un rôle négatif dans la cinétique de rétention de ces métaux, ce qui confire la nature endothermique de la réaction d'adsorption. Donc, la valeur de la température optimale est de 25°C pour les deux métaux. Et les résultats obtenue pour les deux métaux montrent que le cadmium est mieux adsorbé que le Fer.

IV.4/ Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du métal à des températures différentes. Les résultats expérimentaux de ces isothermes sont représentés dans les figures suivant :

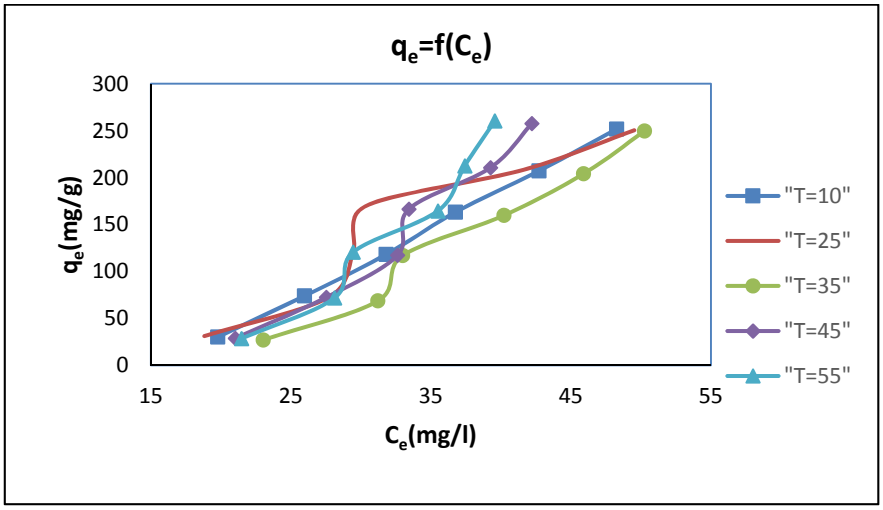


Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption de cadmium à différente température.

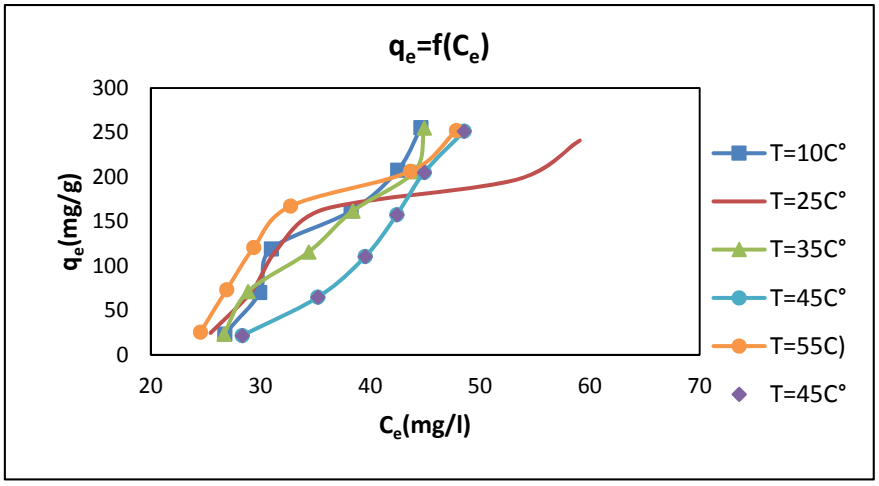


Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption de Fer à différente température.

Les isothermes d'adsorption du Fer et du cadmium montrent qu'elles s'approchent de la classe S selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme (S) est le plus rencontrer, La première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur définie, Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres.

IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.6.1 Isothermes d'adsorption pour une température ambiante (25°C)

- **Modèle de Langmuir**

Dans ce cas l'adsorption en monocouche, La modélisation linéaire des isothermes d'adsorption du Fer et du cadmium selon le modèle de Langmuir sont montré sur les figures IV.19 et 20.

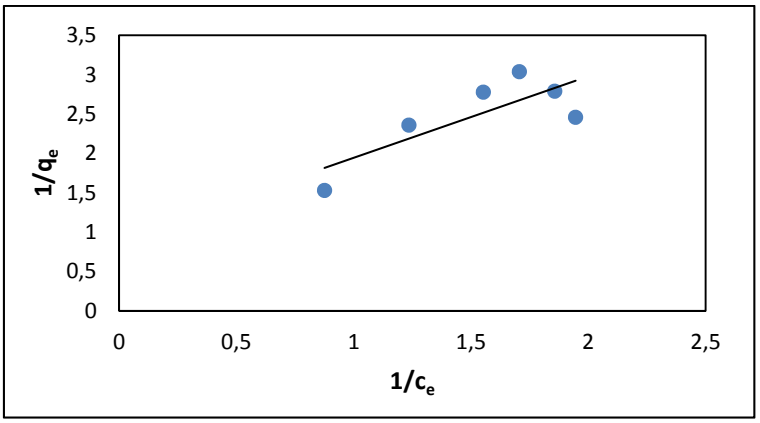


Figure IV.19 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du cadmium sur la bentonite à T=25°C.

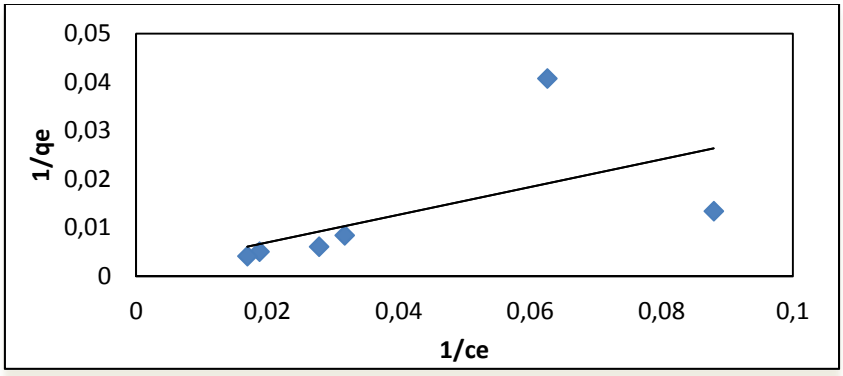


Figure IV.20 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Fer sur la bentonite à T=25°C.

L'application de l'équation de Langmuir (éq. II.3) nous permet d'obtenir les résultats données dans le tableau IV.5:

Tableau IV.5 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite à T=25°C

	b	**q_m**	**R^2**	**R_L**
Le Fer	$3{,}52 .10^{-3}$	500	0.331	0.586
Le cadmium	0.878	666.6	0.626	0.005

- **Modèle de Freundlich**

Dans ce cas, l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. La modélisation des isothermes d'adsorption du Fer et du cadmium selon le modèle de Freundlich sont montré sur les figures IV.21 et 22 suivantes :

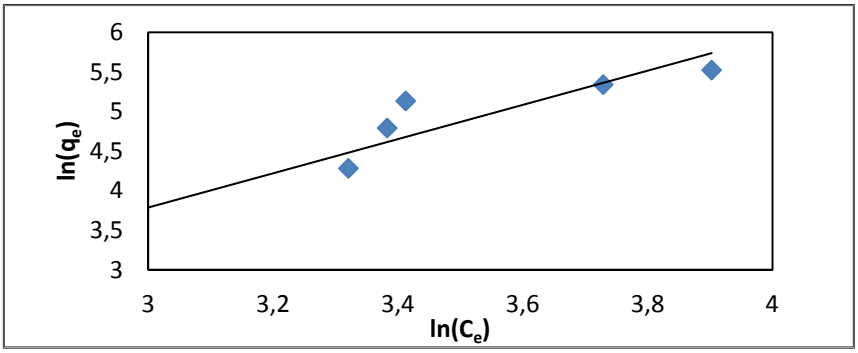


Figure IV.21 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du cadmium sur la bentonite à T=25°C.

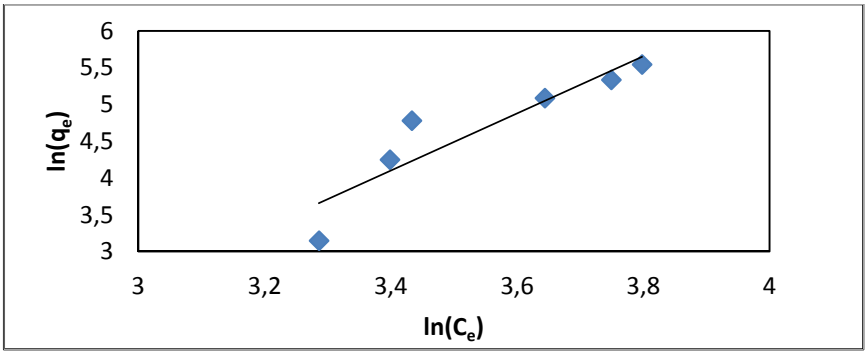


Figure IV.22 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Fer sur la bentonite à T=25°C.

L'application de l'équation (éq. II.6) Freundlich nous permet d'obtenir les résultats mentionnées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du fer et cadmium par la bentonite à T= 25°C

	k_f	n	R^2
Le Fer	0.0001	0.25	0.878
Le cadmium	0.067	0.462	0.878

D'après les résultats des deux tableaux (IV.5, IV.6), On trouve que:

- R_L<1 pour les deux métaux, donc on peut dire que l'isotherme de Langmuir est défavorable pour le cas du Fer et du cadmium.
- L'isotherme de Freundlich qui donne des bons coefficients de corrélation pour les deux métaux par rapport à l'isotherme de Langmuir.

Donc, d'après les résultats obtenus, l'isotherme d'adsorption est obéit au modèle de Freundlich pour les deux métaux.

IV.6.2 Isothermes d'adsorption pour différentes températures

- **Pour le modèle de Langmuir**

Tableau IV.7 : Paramètres du modèle de Langmuir pour différentes températures :

	Le Fer				Le cadmium			
T°C	**b**	**q_m**	**R^2**	**R_L**	**b**	**q_m**	**R^2**	**R_L**
10	$4{,}8.10^{-6}$	250	0.300	0.999	0.088	8.54	0.691	0.053
35	0.005	250	0.288	0.5	0.010	500	0.496	0.333
45	0.032	200	0.312	0.135	0.005	1000	0.491	0.5
55	0.005	333.3	0.294	0.5	0.013	500	0.227	0.277

- **Pour le modèle de Freundlich**

Tableau IV.13 : Paramètres du modèle de Freundlich d'adsorption pour différentes températures.

	Le Fer			Le cadmium		
T°C	**k_f**	**n**	**R^2**	**k_f**	**n**	**R^2**
10°	0.0499	0.470	0.728	0.031	0.425	0.978
35°	$1,2 .10^{-4}$	0.260	0.893	0.0045	0.355	0.957
45°	$3,84 .10^{-5}$	0.214	0.994	0.0019	0.315	0.980
55°	0.0074	0.364	0.973	0.965	0.282	0.973

D'après ces résultats données dans les tableaux IV.12 et 13, on peut dire que l'adsorption compétitive du Fer et du cadmium sur la bentonite est mieux représenté par l'isotherme de Freundlich, car les meilleurs valeurs des coefficients de corrélation trouvé pour le modèle de Freundlich.

IV.8 Application industrielle

Plusieurs méthodes ont été développées pour le traitement des eaux usées. Ces méthodes sont classées en procédés biologique, chimique et physique. Les méthodes biologique nécessitent généralement des grandes espaces et ne sont pas applicable pour les polluants toxiques. L'adsorption est la méthode physique considérer comme la moins onéreuse, la plus facile à mettre en œuvre et qui est efficace surtout avec des matrices abondantes comme la bentonite.

Le choix de l'adsorbant constitué l'une des étapes déterminant dans tous processus d'adsorption des solutions aqueuses et chargés en métaux lourds.

Les expériences ont été effectuées à la STEP (station d'épuration) d'Oued Lahrache, Médéa.

Les échantillons ciblés dans ce travail sont:

- Les eaux usées d'Oued Lahrache de Médéa.
- La matrice sorptionnel utilisé est la bentonite (montmorillonite) de Maghnia.

✓ **Protocole expérimentale utilisé**

Dans un bécher de 1L on introduits 1 L De l'eau brute avec 1 g de bentonite et on agite à l'aide d'un agitateur pour un temps d'équilibre de $t_{éq}$ = 120min.

Les résultats de ce traitement sont représentée dans le tableau suivant :

Tableau IV.8 : Résultats des analyses de l'eau avant et après traitement

Type de traitement	Eau brute	Eau traité
l'ortophosphate (mg/l)	2,2	0,7
nitrate (mg/l)	9,7	12,1
l'ammonium (mg/l)	24,8	13,2
DCO(mg/l)	96	19.2
DBO(mg/l)	30	25

L'office Nationale de l'Assainissement d'Unité de Médéa utilise le traitement biologique par la boue Activée à faible charge pour le traitement des eaux usées. Les résultats de ce traitement sont représentés dans le tableau suivant (tableau **IV.9)** :

Tableau IV.9 : Résultats de traitement des eaux usées par la boue Activée

Types d'analyse	**Eau brute**	**Eau traité**
L'ortophosphate (mg/l)	1.80	1.30
Le Nitrate (mg/l)	0.90	9.60
L'ammonium (mg/l)	50	8
DCO (mg/l)	662.40	62.80
DBO (mg/l)	345	16

D'après les tableaux on observe que le traitement par bentonite donne des résultats parfaites selon les normes Algérienne, alors que le traitement biologique (par les boues activées), donne des résultats meilleurs et ce ci est logique, car les eaux usées sont chargées en matières organiques.

Conclusion Générale

Cette étude présente les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales effectuées concernant la purification de l'eau chargée en métaux lourds par la bentonite (la montmorillonite). Les essais d'adsorption compétitive du fer et de cadmium ont été réalisé en batch. La caractérisation de la bentonite suivie par l'étude de la cinétique d'adsorption ainsi que l'étude paramétrique ont été présentées afin de trouver les conditions optimales des déférents paramètres pour meilleure purification de l'eau pollué.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt d'utilisation des argiles algériennes dans le traitement des eaux polluées. Les résultats d'adsorption compétitive du fer et de cadmium sur la montmorillonite montrent que :

- L'étude de spectrophotométrie IR permet d'identifier les différents groupements fonctionnels qui constituent la structure de la bentonite avant et après l'adsorption
- La caractérisation de la montmorillonite confirme que sa surface spécifique est très intéressante qui égale à 3174,6 m^2/m^3
- La cinétique d'adsorption montre que la quantité adsorbée augment avec l'augmentation du temps de contacte jusqu'au l'équilibre (120 min) pour les deux métaux.
- Les capacités d'adsorption des métaux lourds par la montmorillonite étudiée sont influencées par : la température du milieu, le pH de la solution et la concentration de l'adsorbant et l'adsorbat. Les conditions optimales trouvées pour les deux métaux en mélange sont :
  - ✓ pH=8 de la solution aqueuse ;
  - ✓ Concentration d'adsorbant, C_A =1g/l ;
  - ✓ Concentration initiale, C_{0cd}=250mg/l
  - ✓ Concentration initiale, C_{0fe}=200mg/l
  - ✓ La température optimale, T=25°C
- L'exploitation des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption, en faisant appel à deux modèles classiques de l'adsorption, a montré que le modèle de Freundlich donne de meilleurs résultats comparé à celui de Langmuir.
- Les modèles de la réaction de surface du pseudo premier ordre et pseudo second ordre s'applique bien pour le système étudié.

- L’application industrielle sur le traitement des eaux usée de l’Oued L’Ahrech montre l’efficacité la montmorillonite pour le traitement des eaux polluées

Enfin tous les résultats montrent la possibilité d’utiliser la bentonite comme adsorbant abondante et économique très acceptables

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Daoud Yousef, évaluation du piégeage des métaux lourds des eaux usées de la région de Tlemcen par absorption atomique. Thèse de master en science de la nature et de la vie et des sciences de la terre, université de Tlemcen, 2016.

[2] Directive Européenne du (91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, 1991.

[3]Miquel, MG., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.

[4] Colas, R., La pollution des eaux, coll, « Que dais je ? » P U F, Paris 4eme édition, 1977

[5] Mara, D.D., Sewage treatment in hot climates, Ed. John willey and sons, 1980.

[6]Rejsek, F., Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, 2002.

[7] Gérard, G.C., L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll. « Un point sur ... »), 1999.

[8]Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J. P., Chambon, P., Champasaur, H., Rodi, L., L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris, 20

[9] M. Popescu, J. Blanchard, J. Carré, Analyse et traitement physicochimique des rejets Atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. (1998).

[10] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets,Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. (2004) 369-388.

[11] Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de L'Environnement

[12]P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les Déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).

[13] Dr Kerchiche, les polluants contenus dans les fumées, cours de master 2 en génie des procédés de l'environnement, université de Médéa.

[14] Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycélienne », Thèse de Magistère, ENP, 1997

[15] Shotyk W, Krachler M, Chen B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. J Environ Monit JEM 2006; 8:288–292

[16] Chipasa, K, B., Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological waste water treatment system, Waste Management 23, 135–143, 2003

[17]Lum, R,R., Cadmium in fresh waters: the Great Lakes and St, Lawrence River, In: J, O, Nriagu et J, B, Sprague (Eds.), Cadmium in the Aquatic Environment, Wiley, New York, pp, 35-50, 1987.

[18] Barbier F, duc G., petit-ramel M. adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloïdes and surfaces,166,153,159(2000)

[19] http://www.doctissimo.fr/html/nutrition/mag_2000/mag0811/nu_2155_cadmium.htm

[20] https://www.lenntech.fr/data-perio/cd.htm#ixzz5fyHXMEeP

[21] https://www.santenutrition.net/cadmium-dangers/

[22] Dietrich, M., Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.

[23] https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/

[24] www.health.harvard.edu authoritynutrition.com fr.wikipedia.org

[25] Mahan, B, H., Química, Curso Universitario, Fondo Educativo Interamericano S, A, 1987.

[26] Anonyme., Britannica Encyclopédie, Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp, 2007.

[27] O, P, S., Guías para la Calidad del Agua Potable, Criterios relativos a la salud y otra información de base, Publicación científica 506, Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp, 1987.

[28] https://www.lenntech.fr/data-perio/fe.htm#ixzz5gwIeWqJT

[29]P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997)

[30] Galsomies, L., Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses, ADEME édition, 1999.

[31]Berthelin, J., Bourrelier, P, H., Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion, Académie des sciences, Rappel n°42, Technique et documentation, 1998.

[32] Galsomies, L., Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses, ADEME édition, 1999.

[33]M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).…

[34]R. Desjardins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.

[35]Hazourli, « adsorption et éléctrosorption de composés organiques sur charbon actif rngrains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.

[36] http://www.lenntech.fr/adsorption.htm

[37]Arris, S., CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008.

[38] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.

[39] R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.

[40] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).

[41] N. Bouziane, Elimination du 2-mercapto benzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[42] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 3, 4.

[43] A. Boivin (2003), Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.

[44] Dr Krea, opération unitaire (l'adsorption), cours de licence 3 en génie des procédés, université de Médéa.

[45] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4éme Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).

[46] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- inter science, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).

[47] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.

[48] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.

[49] Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann, Leipzig, 1906.

[50] G.D. Halsey, The rôle of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) 259-269.

[51] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).

[52] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciance direct.com

[53] MOREL R. (1996) - Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.

[54] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).

[55] Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011,

[56] T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, « Production ands adsorption characteristics of maxsorb High.

[57] Tucker M.E. (1981) - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.

[58] https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm

[59] Benguella, B., « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen Algérie, 2009.

[60] Caillere S, Henin S, Rautureau M: Minéalogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures, Masson, Paris, 1982,

[61] Caillère S: Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Actualités scientifiques et agronomiques. Minéralogie des argiles 2 Classification et Nomenclature Actualités scientifiques et agronomiques 1982

[62] Derjaguin BV, Landau L: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of électrolytes. Acta physicochimie URSS 1941;14:633-662

[63] Werwey EJ, Overbeek JTG: Theory of the stability of lyophobic colloïdes, Elsevier, Amsterdam, 1948,

[64]https://fr.medlicker.com/837-argile-de-bentonite-composition-avantages-et-effets-secondaires

[65] Ghazala, M., « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V Agdal Rabat-Maroc, 2009.

[66] BENGRINE Asma, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, thèse de magister en chimie inorganique et evironnement, université de Tlemcen.

[67] Bekouche ben ziane Zohra, recupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée, mémoire de magister en chimie des matériaux, université d'oran, 2006.

[68] Kafi Nasima, Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar, mémoire de master académique en génie de l'environnement, université d'ourgla, 2013

[69] https://www.jove.com/science-education/5038/introduction-au spectrophotomtre?language=French

[70] F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales Modernes, Edition Masson. (1994).

[71] B. M. Groy, techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 1978.).

[72] https://www.analyticaltoxicology.com/spectroscopie-infrarouge/

Caractéristique générale des métaux lourds

Le tableau obtenu représente les caractéristiques générales des métaux lourds

Tableau A.1 : Caractéristiques physico-chimique des métaux lourds

Métaux lourds et leurs composés	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité		Tension de vapeur (mm Hg)	Solubilité dans l'eau (g/l)
Pb	327	1 740	(20 °C)	11,35	(970 °C)1	insoluble
$PbCl_2$	501	950		5,85	–	(20 °C) 9,9
PbO	886	1 472		9,53	–	(20 °C) 0,02
$PbSO_4$	1 170	–		6,2	–	(25 °C) 0,043
PbS	1 114	–		7,5	–	(13 °C) 0,00086
Hg	– 39	357	(20 °C)	13,55	(260 °C)100	insoluble
			(vap.)	6,93		
$HgCl_2$	276	302		5,4	(10 °C)0,1	(20 °C ds H2O) 66 g/l
$HgCl_2$	sublimation à 400 °C			7,15	–	(43 °C) 0,01
HgO	décomposition à 500 °C		(4 °C)	1,1	–	(25 °C) 0,05 (100 °C) 0,4
HgS	sublimation à 584 °C			8,10	–	insoluble
$HgSO_4$	décomposition à 550 °C			6,47	–	–
Cd 321	767	(20 °C)	8,65	(300 °C)	0,04	insoluble
		(330 °C)	8,01	(500 °C)	16	
$CdCl_2$	568	960	(25 °C)	4,05	–	(20 °C) 1 400 (100 °C) 1 500
CdO	sublimation à 1 559 °C			6,95	–	insoluble
CdS	–	980		4,82	–	(18 °C) 0,0013
$CdSO_4$	1 000	–	(20 °C)	4,69	–	(0 °C) 755 (100 °C) 608
As	sublimation à 613 °C		(solide)	5,73	(372 °C)1	insoluble
$ASCl_3$	– 8,5	130	(liq. 20 °C)	2,16	(23,5 °C)10	oui
$AS2O_3$	312	460	3,74	(312 °C)	66	(20 °C) 37 (100 °C) 101
As_2O_5	décomposition à 315 °C			4,32	–	(16 °C) 1 500 (100 °C) 767
$As2S_3$	300	707		3,43	–	(18 °C) 0,0005

Les images des appareilles utilisées dans cette étude



Agitateur mangétique



PH mètre



Etuve (MEMMERT)



Thermomètre chektemps ℃



Balance de précision

(METTLER)



Spectrophotomètre UV- VISIBL (UV-mini 1240

(SHIMADZU)

FIGURE A.1 : les appareils qui sont utilisées dans notre travail.

Courbe d'étalonnage pour le Fer

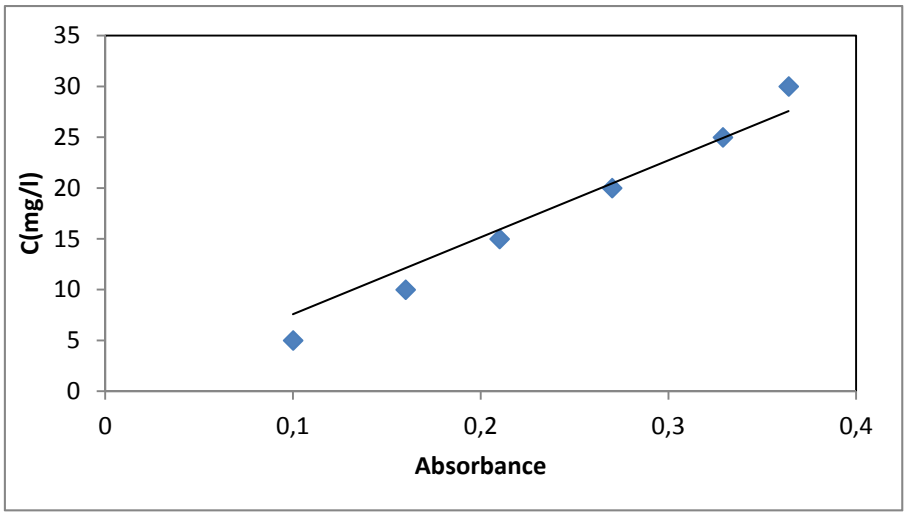


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du fer (absorbance = f(c)).

Courbe d'étalonnage pour le cadmium

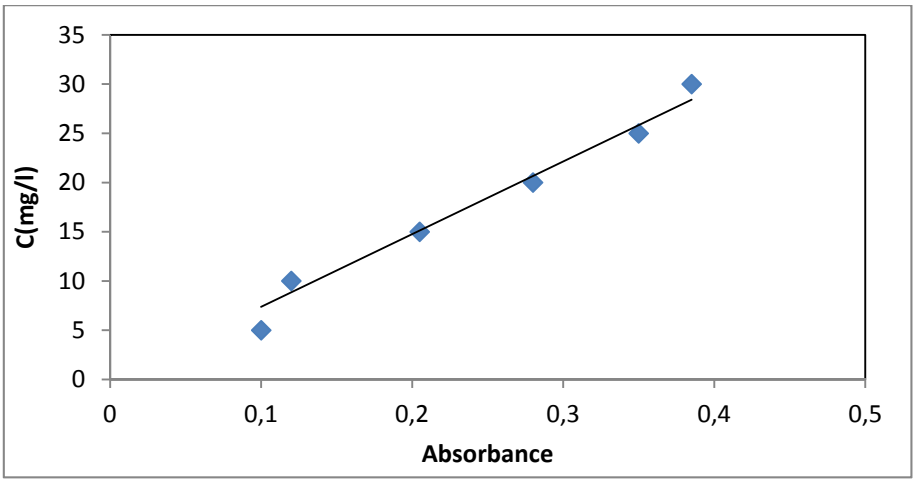


Figure A.3 : Courbe d'étalonnage de cadmium (Absorbance = f(c)).

Modélisation des isothermes d'adsorption

- **Modèle se Langmuir : pour le cadmium**

T = 10°C

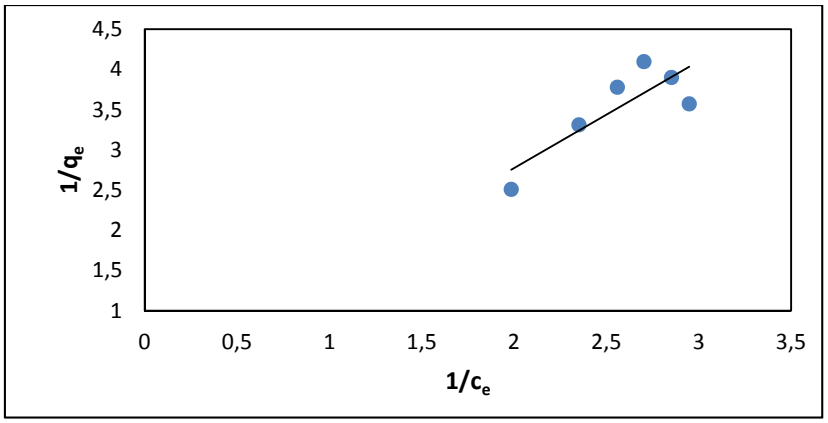


Figure A.4 : Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 10°C selon le modèle de Langmuir.

T = 35°C

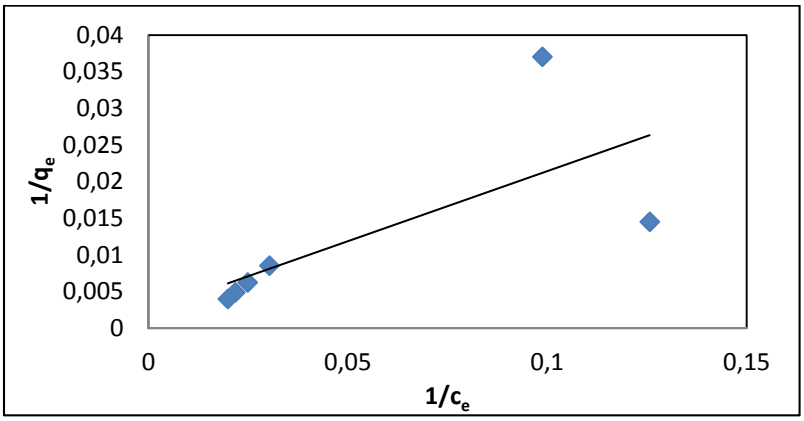
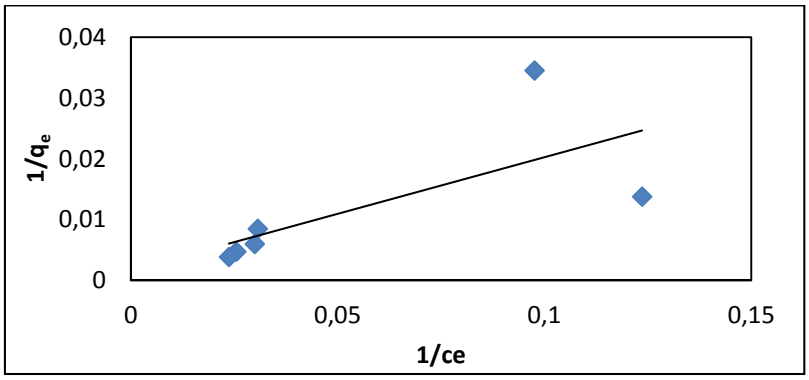


Figure A.5 : Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 35°C selon le modèle de Langmuir.

T= 45°C



FigureA. 6 : Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à température T = 45°C selon le modèle de Langmuir.

T= 55°C

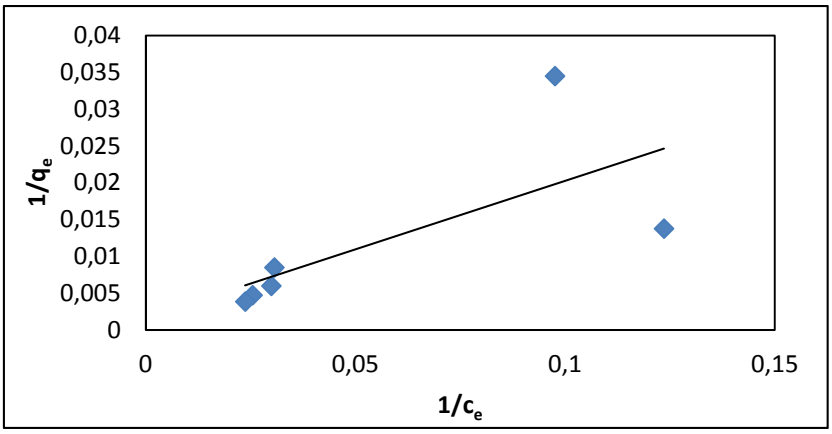


Figure A.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T = 55°C selon le modèle de Langmuir.

-pour le Fer :

T= 10°C

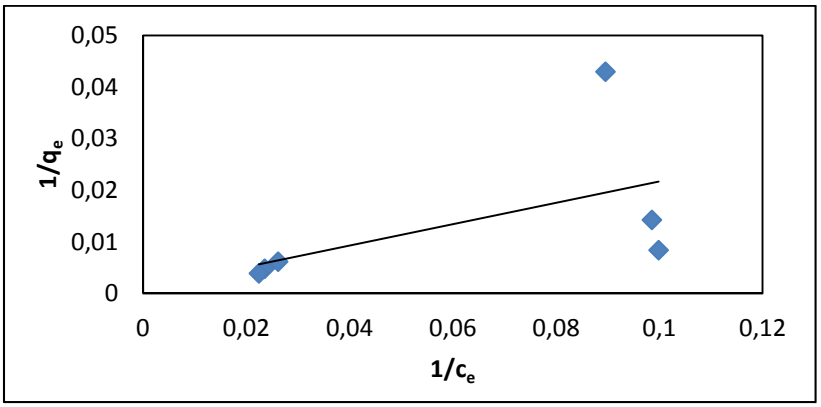


Figure A.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à Température T = 10°C selon le modèle de Langmuir.

T= 35°C

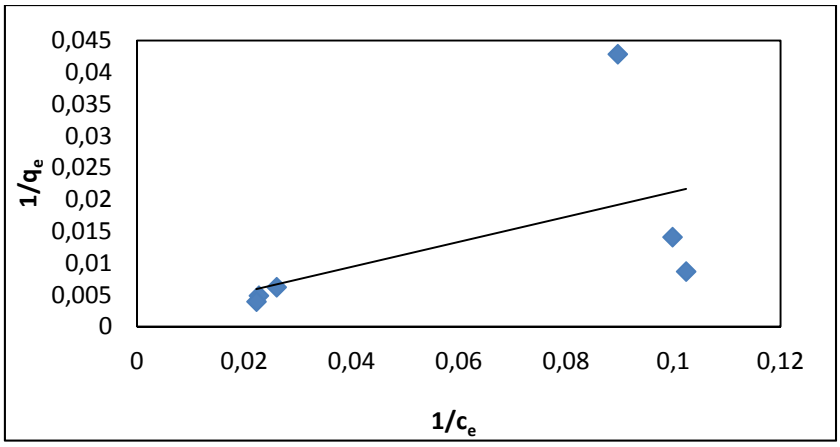


Figure A.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à des températures T= 35°C selon le modèle de Langmuir.

-T= 45°C

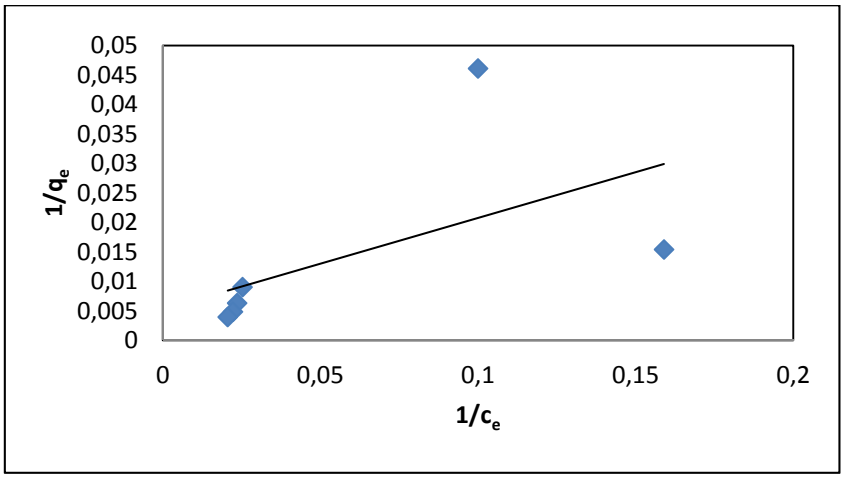


Figure A.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Langmuir.

T=55°C

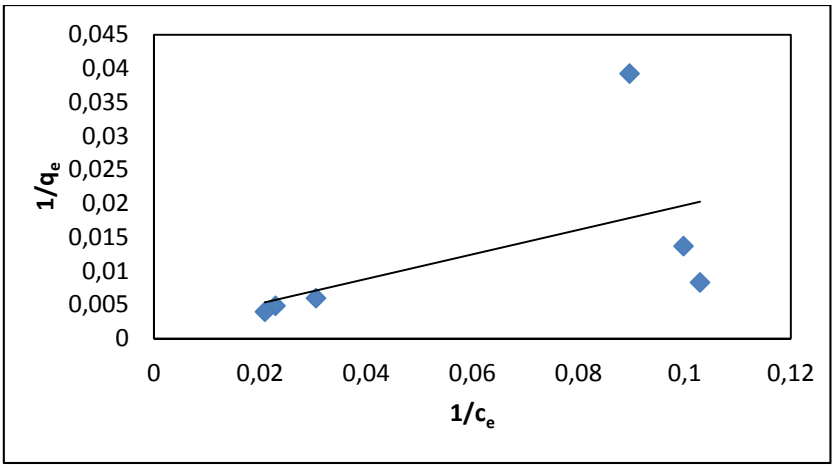


Figure A.11 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T=55°C selon le modèle de Langmuir.

- **Modèle de Freundlich : pour le cadmium**

T = 10°C

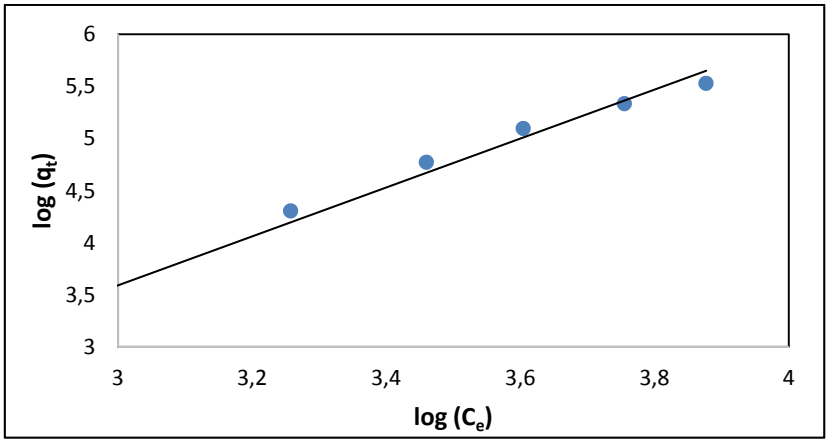


Figure A.12: Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T =10°C selon le modèle de Freundlich.

T = 35°C

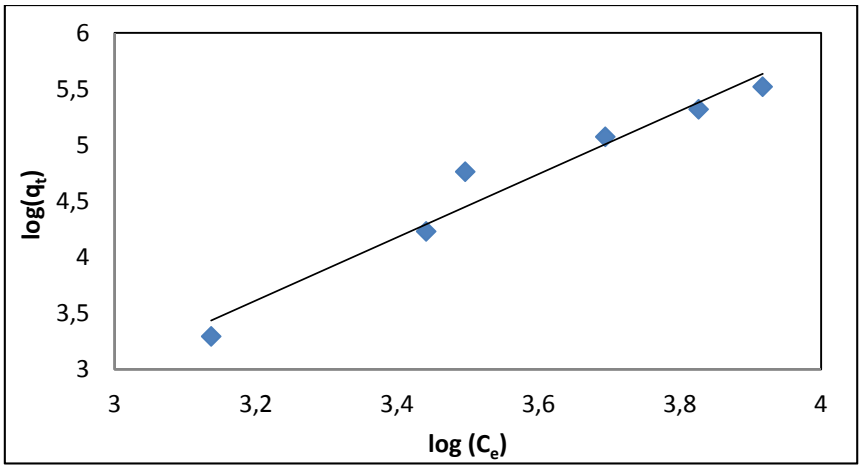


Figure A.13 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à T = 35°C selon le modèle de Freundlich.

-T = 45°C

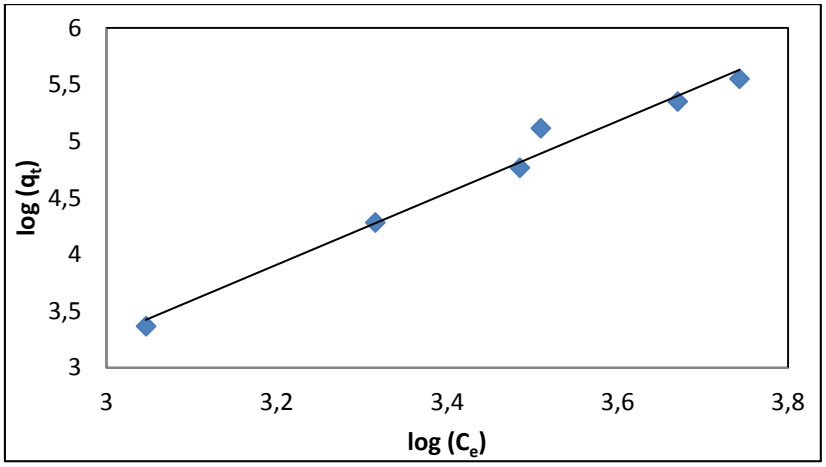


Figure A.14 : Modélisation des isotherme d'adsorption du cadmium à T= 45°C selon le modèle de Freundlich.

T = 55°C

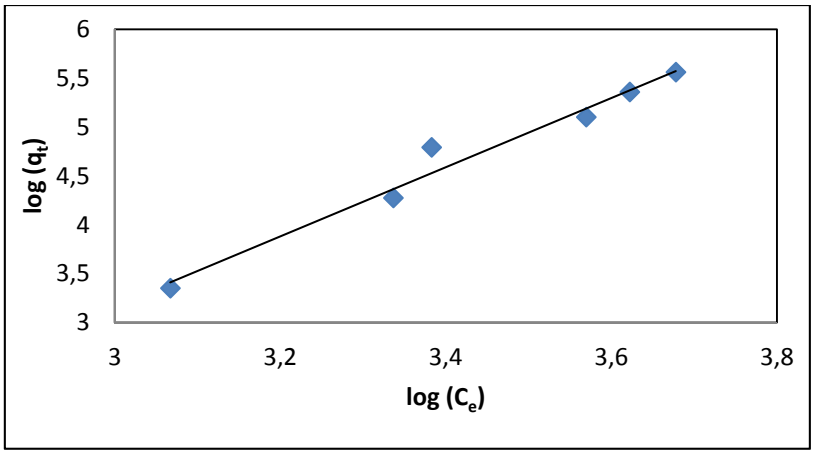


Figure A.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à T= 55°C selon le modèle de Freundlich.

-pour le Fer :

T = 10°C

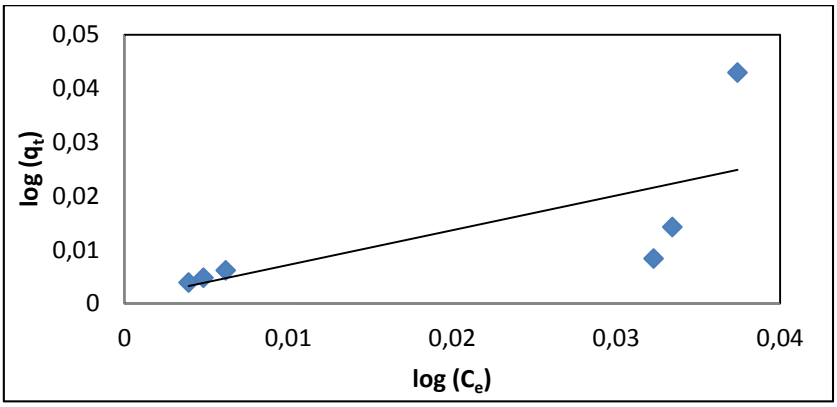


Figure A.16 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T = 10°C selon le modèle de Freundlich.

T= 35°C

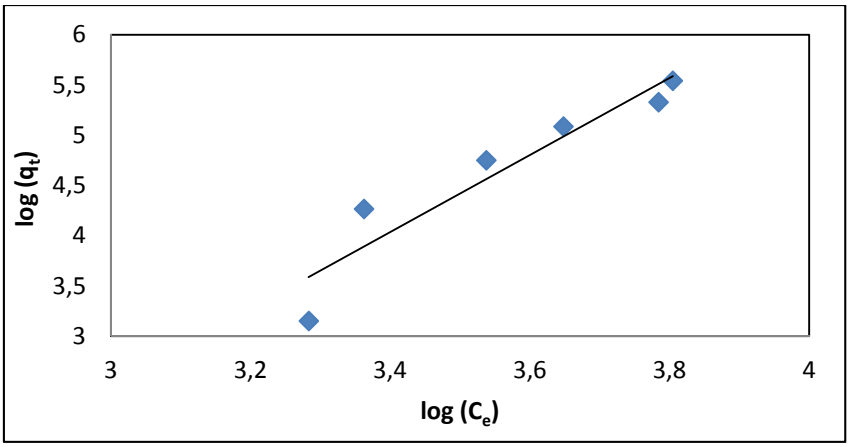


Figure A.17 : Modélisation des isotherme d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Freundlich.

T = 45°C

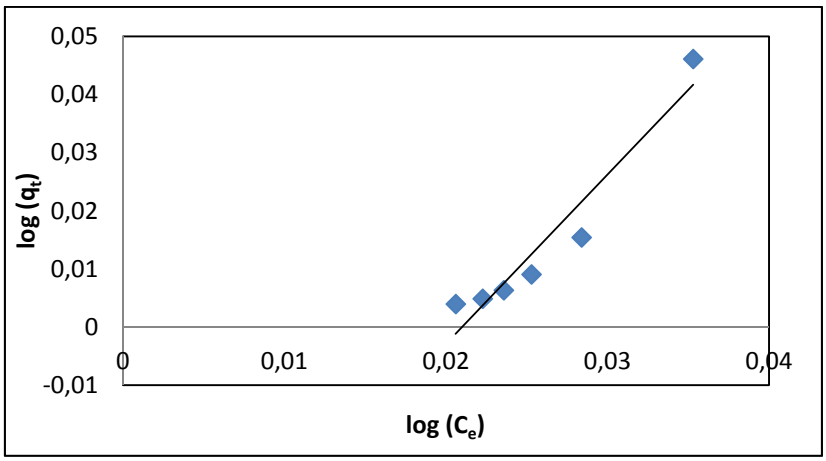


Figure A.18 : Modélisation des isotherme d'adsorption du Fer à température T = 45°C selon le modèle de Freundlich.

T = 55°C

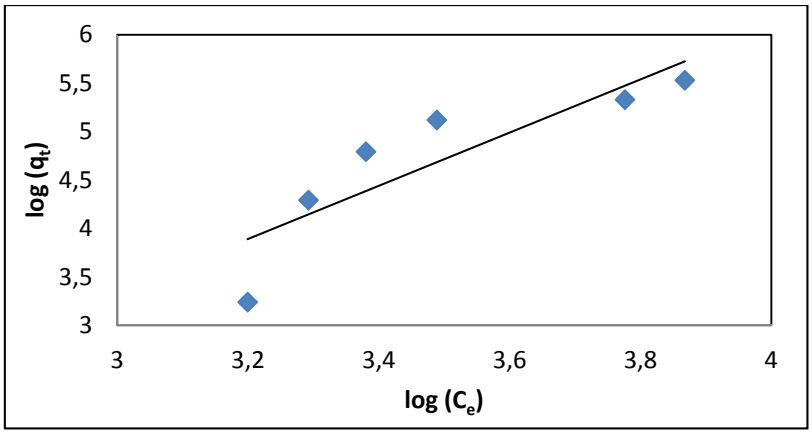


Figure A.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Fer à température T= 35°C selon le modèle de Freundlich.