République **A**lgérienne **D**émocratique et **P**opulaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Université YAHIA Farés de Médéa



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés et

Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de Master
en Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

Thème :

Etude de pouvoir de sorptions des métaux lourds par des Argiles Algériennes

Proposée et dirigée par :

- M^{me} : YOUS Radia
- M^{me} : CHERIFI Hakima

Réalisé par :

- KAIS Amira
- CHABA Mahdjouba

PROMOTION 2016 / 2017

Dédicaces

Avant tout, je remercie le grand Dieu, qui nous a aidés à élaborer ce modeste travail.

Je dédie ce modeste travail :

A toi ***Maman*** *pour ton courage, tes combats et tes sacrifices afin que je puisse achever mes études, à toi qui a tout souffert, sans me faire souffrir, que tu trouves dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous tes sacrifices, l'extrême amour et la bonté que tu m'a offert pour me voir réussir. Que tu en sois remerciée à tout jamais.*

A toi ***MON PERE****, l'homme à qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect; Que tu trouves ici l'expression de mon affection et une récompense des sacrifices consentis pour moi.*

A mon très cher frère ***Oussama****, et mes chères sœurs* ***Zohra, Saher, Roumaissa****.et le petite fille* ***dania***

A toutes mes tanteset tous mes oncles et toutes ma familles ***Kais*** *et* ***Hamzaoi***

A mon français ***Abdel Raouf*** *et toutes ma familles* ***SOURI.***

A tous qui mon soutenus : mon cousin ***Sid ali*** *et mon français* ***Abdel Raouf***

A mon cher binôme ***chaba mahdjouba****.*

A Tous mes amis que je ne peux malheureusement pas tous citer : ***mounira, amel, salma, sara, hadjer, rania, siham,*** *Egalement à tous ceux que je connais.*

A tous mes enseignants qui ont fait leurs possibles pour nous donner le maximum d'informations concernant notre étude.

A tous ceux que j'aime, tous ceux qui m'aiment et tous ceux qui me sont chers.

Amira

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A mes chers **parents**, je vous remercie pour tout que vous avez fait pour moi.*

*A mes **grande pères** et **mères***

*A mon marie **adel** et sa famille*

*A ma très chère sœur **Saliha** et ton fille **Marwa**, et mes Frères **Benhawa** et **Brahim** A ma grande sœur **Fatma**, **Naima**, **Rekaya**, **Fariha** et ses enfants*

A mes tantes mes oncles Et toutes ma grande famille .

*A tous mes collègues en travail et sa directeur **Ghebouh Djedid***

A tous les enseignants qui m'a beaucoup idée pour faire ce travail.

A tous que me connaitre et tous que m'encourager pour finir ce travail,

A tous mes ami(e)s de l'université de Médéa.

*A mes meilleures amies **Nour***

*Je dédie aussi ce travail à mes binômes **Amira***

À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Mahdjouba

Remerciement

Nous remercions avant tout, DIEU le tout puissant de nous avoir crée et aidé à réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à madame ***YOUS Radia*** *et* ***CHIRIFI Hakima*** *pour nous avoir encadré ce projet ainsi que pour sa disponibilité.*

Nous remercions également les membres de jury d'avoir d'accepter à évaluer ce travail.

Nous tenons également à remercier tous nos enseignants du département de Génie des Procédés et surtout les enseignants qui aidé nous avec leurs conseils et suggestions avisés qui nous ont aidé à mener à bien ce travail.

Nous présentons aussi mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Et enfin, Un grand merci à toutes les personnes qui sont venues me soutenir le jour de ma soutenance

ملخص

تطلق الصناعات كميات كبيرة من مياه الصرف المحملة بالمعادن الثقيلة، و التي تشكل خطر تسميم البيئة, في هذا العمل اهتممنا بامتصاص أيونات المعادن الكادميوم (II) والحديد (II) على الطين الطبيعي، هو بنتونيت مغنية.

للقيام بذلك، حاولنا أن ندرس التأثير الفيزيائي، تركيز المكثف، التركيز الأولي لكل من الكادميوم والحديد، وكذا درجة الحرارة على قدرة امتصاصها على البنتونيت استخدمنا هذه النتائج لتحديد ترتيب التفاعل، ثابت الامتصاص. حاولنا بعد ذلك إيجاد نموذج الامتصاص عن طريق تطبيق المعادلات التي تمثل نوع الأيسوثرم التي تضم انجمير و فروندليتش.

كلمات البحث: الطين، و البنتونيت، معالجة المياه، الامتزاز، المعادن الثقيلة، الحديد، الكادميوم.

Résumé

Les industries rejettent de grandes quantités d'eaux usées chargés en métaux lourds, présentant un risque de toxicité pour l'environnement. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'adsorption des ions métalliques **Cd(II) et Fe(II)** sur une argile naturelle, c'est la bentonite de Maghnia.

Pour ce faire, nous avons tenté de voir l'influence du temps de contact, de la concentration de l'adsorbant, de la concentration initiale en cadmium et en fer et de la température sur la capacité sorptionnelle de la bentonite de Maghnia. Nous avons exploité les résultats obtenus pour la détermination de l'ordre de l'adsorption de la constante de vitesse. Nous avons tenté, par la suite, de modéliser l'adsorption par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich.

Mots clés : argile, bentonite, traitement des eaux, adsorption, métaux lourds, fer, cadmium

Abstract

The industries discharge large quantities of waste water loaded with heavy metals, presenting a risk of environmental toxicity. In this work, we were interested in the adsorption of Cd (II) and Fe (II) ions on natural clay, it is Maghnia bentonite.

In order to do this, we tried to see the influence of contact time, concentration of the adsorbent, the initial concentration of cadmium and iron and temperature on the sorption capacity of Maghnia bentonite. We have exploited the results obtained for the determination of the order of the reaction, of the constant of velocity. We have tried subsequently to model the adsorption by the application of the equations describing the Langmuir and Freundlich type isotherms.

Keywords: clay, bentonite, water treatment, adsorption, heavy metals, iron, cadmium

Sommaire

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 Introduction……..……..……..…… 3

I.2 Généralités sur les métaux lourds……...……...……..…… 3

I.2.1 Définition..... 3

I.3 Origine des métaux lourds ……..... 4

I.3.1 Les Sources naturelles……..……...……..…. 4

I.3.2 Les sources anthropiques..... 5

I.4 Forme des métaux lourds dans les eaux..... 6

I.5 Pollution par les métaux lourds..... 7

I.5.1 Les effets sur l'environnement..... 7

I.5.1.1 Contamination des sols..... 7

I.5.1.2 Contamination de l'air..... 7

I.5.1.3 Contamination de l'eau..... 7

I.5.2 Les effets sur l'homme..... 8

I.6 Procédés d'élimination des métaux lourds..... 8

I.6.1 Adsorption..... 8

I.6.2 Séparation par membrane..... 9

I.6.3 Les résines d'échanges..... 9

I.6.4 Electrocoagulation- floculation..... 9

I.6.5 Fixation biologique..... 9

I.6.6 Précipitation chimique..... 10

I.7 Normes et réglementation..... 10

I.8 Pollution par le cadmium..... 11

I.8.1 Historique..... 11

I.8.2 Propriétés du cadmium..... 12

Sommaire

I.8.2.1 Propriétés physiques..... 12
I.8.2.2 Propriétés chimiques..... 12
I.8.3 Utilisation du cadmium..... 12
I.8.4 Sources d'exposition..... 13
I.8.5 Toxicité du cadmium..... 14
I.8.5.1 Intoxications aiguës..... 15
I.8.5.2 Intoxications chroniques..... 15
I.8.5.3 Cancérogenèse et mutagenèse..... 16
I.8.6 Effets du cadmium sur l'environnement..... 16
I.9 Pollution par le fer..... 17
I.9.1 Généralités..... 17
I.9.2 Historique du fer..... 17
I.9.3 Propriétés du fer..... 17
I.9.4 Utilisation du fer..... 17
I.9.5 Effets du fer sur la santé..... 18
I.9.6 Effets du fer sur l'environnement..... 18
I.10 Conclusion..... 18
Références bibliographiques 19

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1 Introduction..... 21
II.2 Définition et description générale de l'adsorption..... 21
II.3 Paramètres influant sur l'adsorption..... 21
II.4 Mécanisme D'adsorption..... 22
II.5 Type d'adsorption..... 22
II.5.1 Physisorption..... 23
II.5.2 Chimisorption..... 23
II.5.3 Application..... 24
II.6 Description du mécanisme d'adsorption..... 25
II.7 Équilibre d'adsorption sur un solide..... 26
II.7.1 Cinétique d'adsorption..... 26
II.7.2 Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren…..... 27
II.7.3 Modèle du pseudo-second ordre…..... 27

Sommaire

II.8 Isothermes d'adsorption..... 28

II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption..... 28

II.8.2 Modèle d'isotherme d'adsorption..... 30

II.8.2.1 Modèle de Langmuir..... 30

II.8.2.2 Modèle de Freundlich..... 32

II.9 Types d'adsorbants..... 33

II.9.1 Charbons actifs..... 33

II.9.2 Adsorbants minéraux..... 33

II.9.2.1 L'argile..... 33

II.9.2.2 La zéolithe..... 33

II.9.2.3 L'alumine activée..... 34

II.9.2.4 Le gel de silice..... 34

II.9.3 Adsorbants à base de polymère..... 34

II.10 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption..... 35

II.10.1 La température..... 35

II.10.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat..... 35

II.10.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant..... 35

II.11 Application de l'adsorption en phase liquide..... 36

II.12 Conclusion..... 36

Références bibliographiques 37

CHAPITRE III : LES ARGILES

III.1 Les argiles…..…… 39

III.2 Classification et structure des minéraux argileux..... 39

III.2.1 Structure de minéraux argileux..... 39

III.2.2 Classification des argiles..... 41

III.3 Structure des smectites..... 42

III.4 Les bentonites..... 43

III.4.1 Origine de la bentonite..... 43

III.4.2 Structure et composition de la bentonite..... 44

III.4.3 Application des bentonites..... 46

III.5 Propriétés des argiles..... 47

III.5.1 Capacité d'échange cationique (CEC)..... 47

Sommaire

III.5.2 Propriétés colloïdales..... 49
III.5.3 Gonflement..... 49
III.5.4 Rétention des métaux par les argiles..... 50
III.5.5 Les modèles de sorption..... 51
III.6 Conclusion..... 54
Références bibliographiques 55

CHAIPTRE IV : Matériels et méthodes

IV.1 Matériels..... 58
IV.1.1 Solutions et produits utilises..... 58
IV.1.2 Appareillage..... 58
IV.2 Méthodes..... 58
IV.2.2 Préparation d'adsorbant..... 58
IV.2.2.1 Purification de la bentonite..... 58
IV.2.2.2 Caractérisation de la montmorillonite..... 60
IV.2.3 Méthodes de calculs..... 63
IV.2.3.1 Courbe d'étalonnage..... 63
IV.2.4 Spectrophotométrie..... 63
IV.2.4.1 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible..... 63
IV.2.4.2 Le domaine spectral UV-VIS..... 63
IV.2.4.3 Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer-Lambert)..... 64
IV.2. 5 Calcul des quantités adsorbées..... 64
IV.2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR..... 65

Chapitre V : RESULTAT ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction..... 66
V.2 Caractérisation de la Bentonite..... 66
V.2.1 Caractérisation par infrarouge (IR)..... 66
V.2.2 Caractérisation physico-chimique d'argile bentonitique..... 70
V.3 Résultats et interprétations..... 70
V.3.1 Courbe d'étalonnage..... 70
V.3.2 Etude paramétrique de l'adsorption du fer et le cadmium sur la bentonite..... 71

Sommaire

V.3.2.1 Cinétique d'adsorption..... 71
V.3.2.2 Modélisation de la Cinétique d'adsorption..... 73
V.3.2.3 Influence de la concentration initiale en adsorbant..... 75
V.3.2.4 Influence de la concentration initiale en métaux lourds..... 78
V.3.2.5 Influence de température..... 80
V.3.2.6 Isotherme d'absorption..... 82
V.3.2.7 Modélisation des isothermes d'adsorption à la température ambiante..... 83
V.3.2.8 Modélisation des isothermes d'adsorption aux autres températures…….. 87
V.4 Conclusion…… 88
Conclusion Générale……..…… 89
Annexe

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Classification périodique des elements……..... **4**

Tableau I-2: sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement…….. **5**

Tableau I-3: formes de quelques métaux dans les eaux……... **6**

Tableau I-4: Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du treatment de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie…… **11**

Tableau III.1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groups de minéraux argileux et de leurs espèces……..... **42**

Tableau III.2: caractéristique des minéraux……..... **48**

Tableau V.1: Bandes d'absorption IR de la bentonite avant l'adsorption…… **69**

Tableau V.2: Bandes d'absorption IR de la bentonite après l'adsorption…… **69**

Tableau V.3: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia…… **70**

Tableau V.5: Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo Premier ordre et deuxième ordre pour les deux métaux (le fer et le cadmium)… **75**

Tableau V.6: Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du fer du cadmium par la bentonite à température ambiante T = 24°C…….…. **85**

Tableau V.7: Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du fer et du cadmium à température ambiante T= 24°C…… **86**

Tableau V.8: Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes temperatures…... **86**

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption ……..…….. **22**

Figure II.2*:* Schéma de l'adsorption physique……..…… **23**

Figure II.3: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant**.....…** **25**

Figure II. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant…… **26**

Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide**….....……** **30**

Figure. II.6*:* Modèle d'adsorption en monocouche**……...……** **32**

Figure III.1: Eléments structuraux ; les tétraèdres et les octaèdres**…..……..……..... 40**

Figure III.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1**……..……...…** **40**

Figure III.3 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basa, Lesbordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets**……..**
b) Représentation schématiqu des l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite**…….** **43**

Figure III.4 : Structure d'une montmorillonite**…….....…** **44**

Figure III.5 : (a) Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann**……** **45**
(b) Structure de lamontmorillonite d'après Edelmann**……..……...**

Figure III.6 (a) : Double Couche Gouy-Chapmann**……** **49**
(b): Transport des elements colloïdes**……**

Figure III.7 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe"**……..…… 52**

Figure IV.1: le domaine spectral UV-VISIBLE**……..…..** **64**

Figure IV.2: le trajet optique**…….. 64**

Figure V.1: Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile Avant l'adsorption**…… 67**

LISTE DES FIGURES

Figure V.2: Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile après l'adsorption…….….. **68**

Figure V.3: Cinétique d'adsorption de fer, C0 = 200mg/l ; CA = 2.5g/l; T=24°C…….…….. **72**

Figure V.4: Cinétique d'adsorption de cadmium C0 = 200 mg/l, CA = 2.5g/l; T= 24°C……..... **72**

Figure V.5: Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le fer sur La bentonite. ……..……...……. **74**

Figure V.6: Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le cadmium sur La bentonite…….. **74**

Figure V.7: Quantité de la bentonite adsorbée du fer en fonction de la concentration d'adsorbant…… **76**

Figure V.8: Evolution le taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le fer…… **76**

Figure V.09 : Quantité de la bentonite adsorbée du Cadmium en fonction de la concentration d'adsorbant..... **77**

Figure V.10 : Evolution le taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le cadmium……..…….. **77**

Figure V.11: Quantité de la bentonite adsorbée du fer en fonction de la concentration initiale en métaux lourds…… **78**

Figure V.12: Evolution le taux d'élimination du fer en fonction de la concentration initiale en métaux lourds……..…… **79**

Figure V.13: Quantité de la bentonite adsorbée du cadmium en fonction de la concentration initiale en métaux lourds……..…… **79**

Figure V.14: Evolution le taux d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale en métaux lourds…….…… **80**

Figure V.15: Influence de la température sur l'adsorption du fer……..…… **81**

Figure V.16: Influence de la température sur l'adsorption du cadmium…… **81**

Figure V.17 : Isotherme d'adsorption du fer…….. **82**

LISTE DES FIGURES

Figure V.18: Isotherme d'adsorption du cadmium…… **83**

Figure V.19: Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à température T= 24°C selon le modèle de Langmuir…… **84**

Figure V.20: Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à temperature T=24°C selon le modèle de Langmuir…… **84**

Figure V.21: Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à température T= 24°C selon le modèle de Freundlich……..... **86**

Figure V.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à temperature T = 24°C selon le modèle de Freundlich……..... **86**

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

$Al(OH)_3$	Trihydroxyde d'aluminium
$AlO_2M, nSiO_2$	Les zéolithes de formule globale
Al-OH	Aluminol
As	L'arsenic
B	Constante de Langmuir (1/mg)
C	Partition Constante
Ca	Calcium
Cd	Le cadmium
Ce	Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)
CEC	Capacité d'échange cationique
C_6H_5N	Pyrimidine.
CIRC	Centre de Recherche International sur le Cancer
C_0	Concentration initiale de soluté (mg/L)
Cr	Le chrome
Cu	Le cuivre
FeO	L'oxyde de fer(II) (oxyde ferreux)
Fe_2O_3	L'oxyde de fer(III) (oxyde ferrique)
Fe_3O_4	. L'oxyde de fer (II,III)
H	Haute affinité
Hg	Le mercure
IR	Infrarouge
K_1	Est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1})
L	Langmuir
M	Masse d'adsorbant (g)
M0	Masse du bentonite avant séchage (g),
M1	Masse de la bentonite après séchage (g).
ME	Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).
Mn	Le manganèse

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Mg	Magnésium
Na	Sodium
Ni	Le nickel
Ni-Cd	Accumulateurs électriques (« piles » rechargeables)
Ni-MH	Lithium Ion ou nickel-hydrure de métal
NO	L'oxyde d'azote
O	Couche d'octaèdres
OH	Hydroxyles
Pb	Le plomb
$\mathbf{q_e}$	Quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g)
$\mathbf{q_m}$	Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)
$\mathbf{q_e}$ **et** $\mathbf{q_t}$	Représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t
S	Sigmoïde
Se	Le sélénium
Si-OH	Silanol
Sn	L'étain
$\mathbf{SO_2}$	Le dioxyde de soufre
T	Couche de tétraèdres
UV-VIS	Ultraviolet et le visible
V	Volume de la solution (L)
X	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); X = (C0 - Ce).V
Zn	Le zinc
ρ_{app}	Masse volumique apparente (g/cm3)
ρ**E**	Masse volumique de l'éthanol ρE =0,8172 g/cm3
ρ_r	Masse volumique réelle (g/cm3)

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est l'élément indispensable à tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. 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 et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

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.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc…

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude des propriétés absorbantes d'une bentonite algérienne (bentonite de Maghnia) vis-à-vis des cation Cd^{+2}et Fe^{2+},et ce sous diverses conditions opératoires. Le choix de cette argile nous a été dicté d'une part, par sa disponibilité en Algérie et d'autre part, par sa grande capacité d'échange cationique.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre donne des généralités sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination et en particulier le cadmium et le fer.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.

Le troisième chapitre est une étude bibliographique sur les argiles

Le quatrième chapitre présente les matériels et méthodes utilisées dans notre travail expérimental.

Le dernier chapitre est consacré à la discutions des résultats obtenus.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche et perspective.

Chapitre I

POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

I.1 Introduction

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation. les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de bio magnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme **[1].**

Les métaux lourds sont émis lors de la combustion du charbon et du pétrole, ils sont également issus de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels**[2].**

I.2 Généralités sur les métaux lourds

I.2.1 Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser **[3, 4].**

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 **[5],**
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z = 11),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

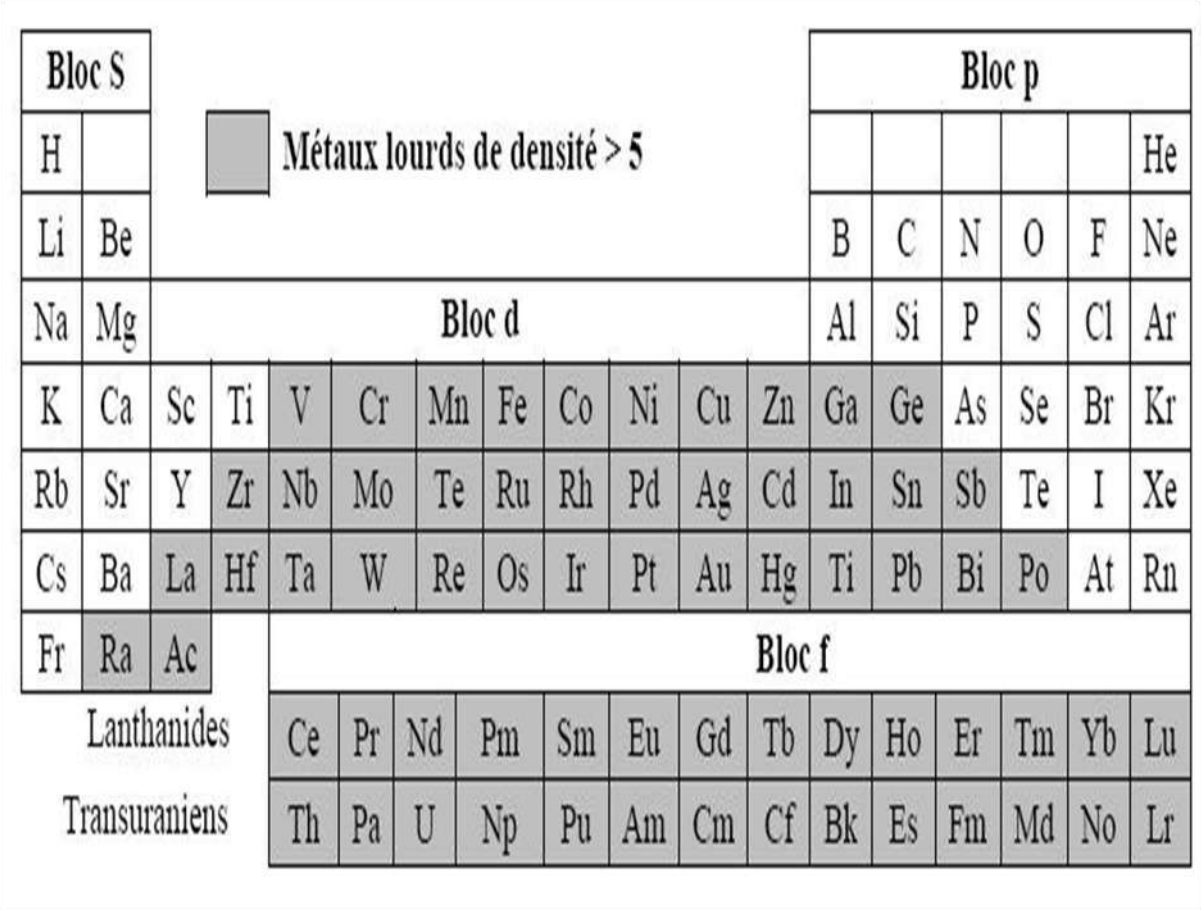
Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 **(tableau I.1)**, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments [6].



I.3 Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [**7]**.

I.3.1 Les Sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. la contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [**7].**

I.3.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes.

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- activités pétrochimiques;
- utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations); incinération de déchets;
- produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);

Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau I-2 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement **[8]**.

Tableau I-2 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [8].

Utilisations	Métaux
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, Fe
alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
biocides (pesticides, herbicides	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
verre	As, Sn, Mn
engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
matières plastiques	Cd, Sn, Pb
produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
textiles	Cr, Fe, Al
raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.4 Forme des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes : Colloïdale, soluble ; en suspension (**Tableau I- 3)[9]**.

Tableau I- 3 : formes de quelques métaux dans les eaux [9].

<table>
<tr><th>Métaux lourds</th><th>Symbole chimique</th><th colspan="2">Forme des métaux dans les eaux</th></tr>
<tr><td rowspan="3">- Chrome</td><td rowspan="3">- Cr</td><td colspan="2">- Cr en suspension (Cr (OH) 3)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">-Cr Dissous</td><td>-Cr^{+6}</td></tr>
<tr><td>-Cr^{+3}</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Cadmium</td><td rowspan="3">Cd</td><td colspan="2">- Cd en suspension</td></tr>
<tr><td rowspan="2">-Cd Dissous</td><td>-sous forme ionique</td></tr>
<tr><td>-sous forme complexe</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Plomb</td><td rowspan="2">Pb</td><td colspan="2">- Pb en suspension (Phosphate, Carbonate, Hydroxyde, Sulfure)</td></tr>
<tr><td colspan="2">- Pb dissous Pb^{+2}</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Cuivre</td><td rowspan="3">Cu</td><td colspan="2">- Cu en suspension</td></tr>
<tr><td rowspan="2">-Cu Dissous</td><td>-sous forme ionique Cu^{+2}
-essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}</td></tr>
<tr><td>-sous forme complexe</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Etain</td><td rowspan="2">Sn</td><td colspan="2">-Sn en suspension (Oxyde,…)</td></tr>
<tr><td colspan="2">-Sn dissous Sn^{+2}, Sn^{+4}</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Nickel</td><td rowspan="3">Ni</td><td colspan="2">-Ni en suspension [Ni(OH) 2, cyanure de Ni, Carbonate]</td></tr>
<tr><td rowspan="2">-Ni Dissous</td><td>-Ni ionique Ni^{+2}</td></tr>
<tr><td>-Ni complexe (cyanure, edta,…)</td></tr>
</table>

I.5 Pollution par les métaux lourds

I.5.1 Les Effets Sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaine alimentaire entrainant alors des effets chroniques ou aigus **[8].**

I.5.1.1 Contamination des sols

Les métaux lourds peuvent être fixés dans les roches et les sédiments. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infinies et elles n'ont aucune signification sur l'environnement mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes. en outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles **[10]**.

I.5.1.2 Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines **[11]**.

I.5.1.3 Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. en effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,

- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol:(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc **[11]**.

I.5.2 Les effets sur l'homme

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires **[12]**.

I.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, les plus utilisées sont :

- Adsorption ;
- Filtration par membrane ;
- Echange d'ions ;
- Electrocoagulation-floculation ;
- Fixation biologique ;
- Précipitation chimique **[13]**.

I.6.1 Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques **[14].**

I.6.2 Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours des ces dernières années, ont peut citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel.

Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant Cd2+, Cr2+, Mn2+et Pb2+ **[15]**. Les résultas obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents. **[16].**

I.6.3 Les résines d'échanges

Les résines d'échanges sont très populaires, notamment pour épurer les eaux de rinçage en galvanisation. Elles sont relativement peu sélectives et fixent aussi Ca, Mg, Na ; elles sont facilement empoisonnées par les matières organiques. Leur principal inconvénient est que leur régénération produit des saumures qui à leur tour nécessitent un traitement (par exemple une précipitation).

I.6.4 Electrocoagulation- floculation

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. En électrocoagulation, on utilise des anodes de fer dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. Les particules colloïdales sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique, ce qui augmente et favorise la floculation. En plus de l'effet de la coagulation floculation, l'électrocoagulation peut avoir une action sur les composés oxydables (CN ; NO2-; SO3 2- ; etc.) ou réductibles de certains polluants tels que les métaux lourds. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique **[17].**

I.6.5 Fixation biologique

Les méthodes biologique de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents.
Des travaux intensifs ont été réalisés en Afrique du sud et notamment en Belgique. En fait des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des moisissures et des algues pour la rétention de plusieurs métaux lourds (Ag ; Cd ; Co ; Cr ; Hg ; Pb ; Zn ;

Ni).le pouvoir de rétention est à peu prés le même que la biomasse soit qu'elle est vivante ou morte **[16].**

I.6.6 Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant a satisfaire les conditions physico- chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des imputés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les hydroxydes, les carbonates, les sulfures et les phosphates. Le traitement par précipitation chimique devrait s'adresser surtout aux phosphates et aux sulfures, ces derniers sont même capables d'extraire les métaux de leurs complexes **[18].**

L'utilisation de ces précipitants dépend de quelques facteurs dont on doit tenir compte. Ces facteurs sont:

- Le coût du réactif : sur ce plan les carbonates et les hydroxydes sont imbattables.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera immanquablement dans les eaux ici les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité : elle est généralement médiocre pour tous les procédés et ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de polyélectrolytes ; les boues d'hydroxydes sont légères, très hydratées et floculants; les boues de sulfure et de phosphate sont très fines ou même colloïdales.

La connaissance de la valeur du pH est essentielle pour savoir si les métaux restent en solution dans l'eau ou s'ils sont précipites sous forme d'hydroxyde. Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux **[19].**

I.7 Normes et réglementation

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO_2), l'oxyde d'azote (NO) et les poussières, les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

L'arrêté du premier mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de

l'environnement soumises à autorisation, fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Cet arrêté s'applique à toutes les installations classées pour la protection de l'environnement, dont font partie la plupart des activités très polluantes (usines de traitement de surface, incinérateurs...). Notons que cet arrêté a récemment été cassé par une décision de justice, notamment en raison de ses normes trop restrictives en matière de métaux lourds. Ceci nous conforte dans l'idée que la problématique des métaux lourds n'est pas suffisamment prise en compte**[20]**.

Le tableau I.4 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie.

Tableau I.4 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. [20]

Eléments	Concentration maximale en (mg/l)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etat-unis	Japon	Algérie
Aluminium	5	-	-	10	-	-	5
Cadmium	0.2	3	0.2 à 2	0.2	1.2	0.1	0.2
Chrome VI	0.1	0.5	-	0.1	-	0.5	0.1
Chrome III	3	-	-	2	-	-	3
Cuivre	2	1	0.5 à 5	0.1	4.5	3	3
Fer	5	2	5	1	-	-	5
Nickel	5	3	0.5 à 2	2	4.1	3	5
Plomb	1	-	0.5 à 2	1	0.6	1	1
Etain	2	-	-	2	-	-	-
Zinc	5	3	-	2	4.2	5	5

I.8 Pollution par le cadmium

I.8.1 Historique

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le nom de Cadmium

vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc, le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée.

I.8.2 Propriétés du cadmium

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air.

I.8.2.1 Propriétés physiques

Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

I.8.2.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc.

Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de 112,4 g/mol.

I.8.3 Utilisation du cadmium

Le cadmium a de multiples utilisations : notamment dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants,... etc.

Il entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures) et sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs (« piles rechargeables ») mais, ses ?principales utilisations sont celles de ses composés utilisés comme revêtements anticorrosion (appliqué en couche mince sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline), ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge).

Ses principaux usages :

- Accumulateurs électriques (« piles » rechargeables) Ni-Cd : la matière constituant l'anode est un mélange pulvérulent d'hydroxyde de nickel et de graphite. Celle de la cathode est du cadmium avec 20 à 25% de fer. Les matières actives sont placées dans des pochettes en acier nickelé perforées (trous de 0,1 mm) de 10 mm de large. L'électrolyte est une solution

aqueuse de KOH : 6 à 8 moles/litre. Quoique supplantés actuellement par des dispositifs de type Lithium Ion ou nickel-hydrure de métal Ni- MH, les accumulateurs Ni-Cd restent employés, malgré leur effet, dans les applications où la résistance interne doit rester faible (appels de courant important) : moteurs électriques, talkies-walkies, etc.

En 1992, la production d'accumulateurs Ni-Cd était de 1,3 milliard d'unités dont 60% ont étés produits par des producteurs japonais et 15% par des français ;

- Pigments à base de sulfure de cadmium (jaune avec CdS, rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) : ils ont été utilisés à grande échelle dans les matières plastiques (casques, verres, céramiques…).

Van Gogh utilisait du CdS pour faire le jaune de ses tournesols. La Communauté européenne a adopté une directive limitant l'utilisation des pigments de cadmium aux seuls cas où ils ne peuvent être remplacés (polymères) ;

- cadmiage : le cadmium est inaltérable à l'air et a un bon comportement en milieu marin. Le cadmiage est effectué par électrolyse. Utilisé, en particulier pour protéger les rivets d'assemblage en aéronautique ;
- alliages à bas point de fusion : fabriqués pour brasures de conducteurs électriques (Ag 50%, Cd 18%, Zn 16%, Cu 15%) et pour fusibles (Bi 50%, Pb 27%, Sn 13%, Cd 10%, fond à 70 °C) ;
- absorption de neutrons : la section efficace du cadmium pour l'absorption des neutrons étant particulièrement élevée, le cadmium sert à la réalisation de barres de contrôle dans les réacteurs nucléaires, et est utilisé en tant que protection biologique vis-à-vis de sources de neutrons ;
- stabilisant du PVC : utilisé sous forme de sulfure de cadmium.
- en combinaison avec de l'or, il fait partie de la famille des métaux "intelligents" et sert donc à fabriquer des lunettes incassables, des tuyaux dans les centrales nucléaires...etc **[21]**.

I.8.4 Sources d'exposition

Le cadmium semble quantitativement absorbé d'abord par inhalation et moindrement par absorption gastro-intestinale. Il n’est pas absorbé par la peau. En dehors de l’exposition professionnelle, on peut y être exposé via :

- Les fumées et les poussières perdues par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés);
- La fumée de cigarette (la source principale de contamination de la population générale);

- Les engrais phosphorés de synthèse (ou naturels parfois), qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes;
- Les effluents et boues d'épuration urbaine et/ou industrielles épandues sur les champs ou en forêt sont des sources parfois importantes de cadmium. Deux cultures expérimentales sur champ suite à un épandage de boues d'épuration ont montré que ces épandages ont conduit à des teneurs proches des maxima autorisés;
- Certains aliments (dont par exemple les champignons, ou les organes tels le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Le blé et certains végétaux (e.g. épinards) semblent pouvoir l'accumuler plus que d'autres. Certains légumes et céréales peuvent concentrer le cadmium. Les cultures de céréales sur sols acides favorisent la contamination du grain, avec cependant des différences significatives selon les variétés plantées;
- Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur;
- l'air urbain (niveaux parfois très élevés près des centres de production).

Les lichens, les mousses et les champignons peuvent en accumuler des doses très élevées, voire mortelles, de même que d'autres métaux lourds, faisant de ces espèces de bons indicateurs de l'état de pollution de l'environnement (quand elles y ont survécu).

I.8.5 Toxicité du cadmium

Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ouchez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension artérielle. Dans les années 1500, au Japon, une intoxication aiguë au cadmium a donné une maladie des reins et des os, nommée « *itaï-itaï* » (qui signifie « *j'ai mal, j'ai mal* », la phrase souvent répétée par les malades). Le cadmium est concentré par la chaîne alimentaire (Les mollusques bivalves concentrent 300 000 fois le cadmium, voire plus.

I.8.5.1 Intoxications aiguës

- ***Fièvre des fondeurs***

L'inhalation de fumées d'oxyde de cadmium (générées lorsque le cadmium métallique est porté à haute température) entraîne des symptômes semblables à ceux de la fièvre des fondeurs (état grippal débutant). Le traitement est uniquement symptomatique.

- ***Atteinte pulmonaire***

L'exposition à des niveaux plus élevés peut causer de sérieux dommages pulmonaires voire la mort. Les fumées d'oxyde de cadmium sont des irritantes pulmonaires sévères (dû à la taille de leurs particules), les poussières de cadmium étant moins irritantes car leurs particules ont une plus grande dimension. Les symptômes sont de types soit pulmonaires (les signes cliniques étant le reflet de lésions variant l'irritation naso-pharyngée et bronchique à l'□dème pulmonaire) soient de type maux de tête, frissons, douleurs musculaires, nausées, vomissements, diarrhée… Les concentrations fatales de fumées varient de 40 à 50 mg/m³.

I.8.5.2 Intoxications chroniques

- ***Atteintes rénales***

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

- ***Atteinte pulmonaire***

L'exposition de longue durée par inhalation à de bas niveaux peut causer une diminution de la fonction pulmonaire et l'emphysème.

- ***Atteinte osseuse***

Même si l'absorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie. L'ingestion à long terme, par une population japonaise, d'eau et de nourriture contaminées par le cadmium, a provoqué la maladie « itai-itai » (aie-aie).

Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, de l'ostéomalacie (rachitisme adulte), des fractures osseuses, et occasionnellement des défaillances rénales. Cette maladie affecte le plus souvent les femmes et les facteurs de risque sont la multiparité et

- ***Divers***

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'anémie, la coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat.

I.8.5.3 Cancérogenèse et mutagenèse

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal. L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CIRC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes. D'après le directeur du centre de recherche de la fondation "vive la santé" le cadmium serait un des facteurs de stérilité **[22]**.

I.8.6 Effets du cadmium sur l'environnement

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. 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. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Du cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la productiondes fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

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.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans 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. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

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 organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. 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 **[08]** .

I.9 Pollution par le fer

I.9.1 Généralités

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe.

Le corps simple est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau **[23]**

I.9.2 Historique du fer

Le fer est connu depuis plusieurs millénaires. L'âge du fer commence vers le XIIe siècle avant J.-C. Jusqu'au Moyen Âge, le fer était raffiné dans des bas fourneaux, donc sans production de fonte. Le haut fourneau fait cependant son apparition au Ve siècle avant J.-C.

I.9.3 Propriétés du fer

Métal gris, le fer 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) Fe2O3 (oxyde ferrique) et l'oxyde de fer(II,III) Fe3O4.

I.9.4 Utilisation du fer

Le fer n'est utilisé pur que pour des soudures sur acier inoxydable par exemple. Le fer est le principal ingrédient de l'acier et de la fonte. Celle-ci contient de 2,1 % à 6,67 % de

carbone. L'acier, lui, contient de 0,025 % à 2,1 % de carbone. Quand on se situe à moins de 0,025 % de carbone, les produits entrent dans la catégorie des fers industriels.

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

I.9.5 Effets du fer sur la santé

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.

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 **[24]**

I.9.6 Effets du fer sur l'environnement

Le Fer 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 **[25]**

I.10 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. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

LISTE DES REFERENCES

[1] site: http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-26169.html.avril2015

[2] site: http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/.avril2015

[3] 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).

[4] 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.

[5] 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).

[6] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

[7] BOULKRAH H.; «Etude comparative de l'adsorption des ions Plomb sur différents adsorbants »; mémoire de magister; Université du 20 aout 1955 Skikda;2008.

[8] TIZAOUI K.; «elimination des metaux lourds en solution aqueuse par des argiles algeriennes»; Mémoire de Magister; université abou bekr belkaid Tlemcen; 2102 2102.

[9] AKSAS H.; «etude cinetique et thermodynamique de l'adsorption des metaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels»; Thèse de Doctorat; Université m'hamed bougara-boumerdes ;2102/2102 .

[10] DJEFFAL L.; «Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba»; Mémoire de Magister; Université badji- mokhtar, Annaba;2112/2112 ;

[11] DI BENEDETTO M. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).

[12] SAOULI H.épouse KEMACHE ; «Etude de l'influence de paramètre opératoires le rendement de rétention de métaux lourds »; mémoire de magister; Université mouloud mammeri Tizi-ouzou.

[13]: Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.

[14]:TECHNIQUE DE L4ING2NIEUR. Trait2 génie des procédés, adsorption, aspect théorique J 2730-4.

[15]: D. CLAISSE. Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine». Travaux du RNO ; p 25, 1995.

[16]: F. AHMED CHEKKAT. Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surfaces usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.

[17]: F. MAOU. Utilisation du Cr (VI) et Cr (III) dans les bains de chromage de l'entité (TTS), Thèse de magister, Université d'Annaba. 2003.

[18]:J.PIERRE SCHAREF, R. PERRIN, chimie industrielle, 2ème édition, université d'Annaba. 2003.

[19]: HUBERT CURIEN encyclopédie universalis : dictionnaire des roches et minéraux. Pétrologie et minéralogie.

[20]: BOELIN, (J.C). Les techniques de l'ingénieur- analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution p 4200 (1997) traité analyse et caractérisation, volume P5.

[21]: Recherches google. Cadmium. http://fr/ wikipédia. Org/wiki/ cadmium –html. 16/01/2008.

[22]: Recherches google. Effets du cadmium. http://www.lenntech. com / francais / feedback fr . httm. 02/02/2008

[23] https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer

[24] http://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/

[25] www.lenntech.fr/data-perio/fe.htm

Chapitre II

Généralités sur l'adsorption

II.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre 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.

II.2 Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent **[1].** Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaitre le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

II.3 Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule a éliminer est proportionnelle a la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité…

Un mélange de composes a traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un compose pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le compose a adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ($C > 10\ g.Nm^{-3}$) de polluant n'aura aucun effet **[2]**

II.4 Mécanisme D'adsorption

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1):

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.

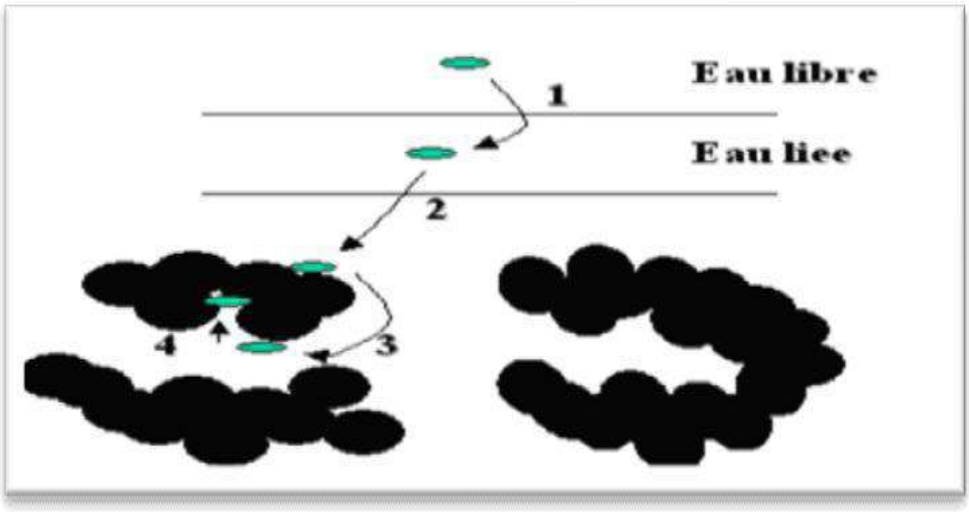


Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [3]

II.5 Type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption **[4]**.

II.5.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur d liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité **[5]**.

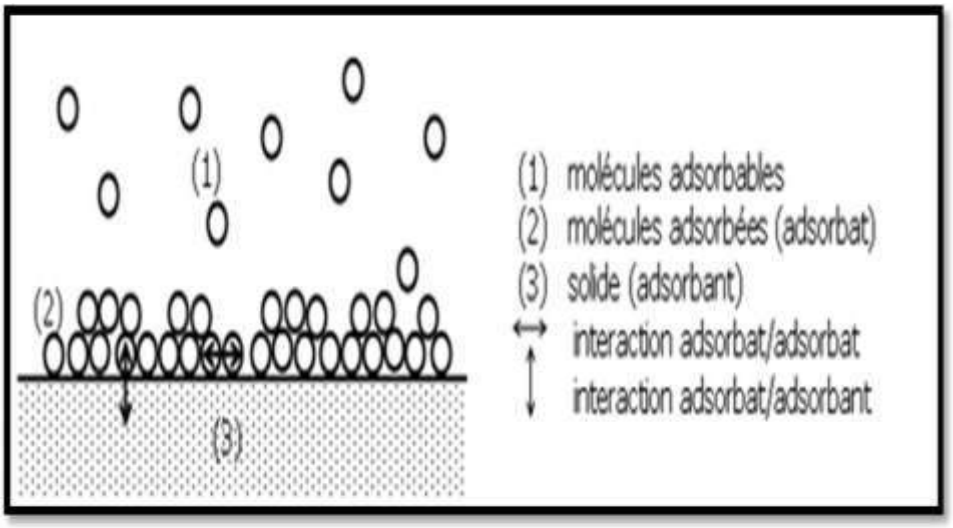


Figure II.2 *:* Schéma de l'adsorption physique [5]

II.5.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption 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;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique **[5]**.

II.5.3. Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'a l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (figure II.3). La concentration du soluté adsorbe est donc liée a la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélange, flocule et décante avec l'eau résiduaire ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidises a contre courant. Il est souhaitable de réaliser la filtration de l'eau pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone. Il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée (Langmuir, 1915). Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption a partir d'une solution liquide est beaucoup plus simple que celle concernant les gaz. Il suffit de mettre ensemble une quantité connue d'un adsorbant (solide) et un volume d'une solution de concentration C, a une

température fixe, jusqu'a ce que la concentration dans la solution surnageant soit sensiblement constante. Cette concentration peut être déterminée a l'aide de nombreuses méthodes d'analyse chimique ou physique : titrage volumétrique, spectrophotométrique, indice de réfraction, etc. Les données expérimentales sont en générale exprimées a l'aide d'une isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de soluté adsorbe, a la température donnée calculée à partir de la variation de la concentration en fonction de la concentration a l'équilibre. Sur le plan phénoménal, l'adsorption a partir de solution est un problème complexe. En effet, il existe toujours une compétition en surface entre le solide et le solvant ou bien entre les constituants de la solution pour les sites d'adsorption du solide. Si l'on considère, a titre d'exemple, un système binaire en contact avec un solide, une adsorption nulle se traduit par une composition du mélange invariable. Ceci n'exclut pas qu'il y ait une adsorption en surface des deux constituants du mélange : les deux constituants s'adsorbent en proportion égales. Aussi, en réalité on ne détermine qu'une adsorption apparente. En revanche, lorsque la proportion d'un constituant a la surface est plus grande que celle en solution, alors ce constituant est adsorbé positivement, et par conséquent l'autre constituant est adsorbe négativement. Le cas le plus intéressant est celui ou le soluté s'adsorbe positivement, donc de manière préférentielle **[6].**

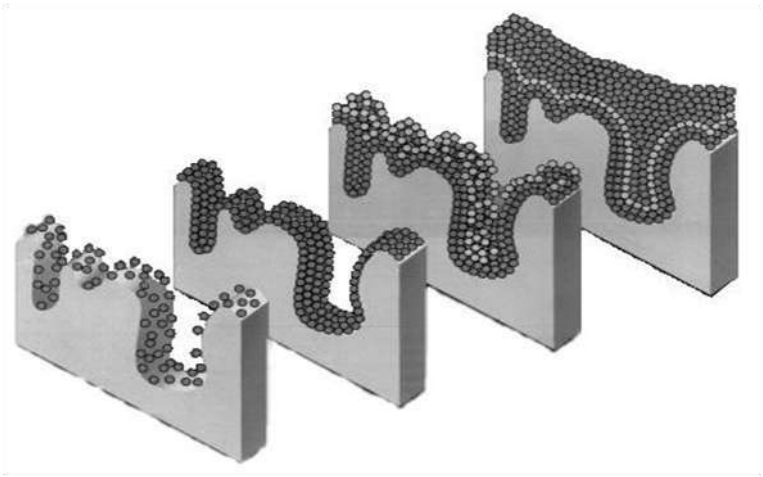


Figure II.3: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [6]

II.6 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).

2)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile **[7].**

II.7 Équilibre d'adsorption sur un solide

II.7.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores **[8, 9]**.

B/- Des interactions plus ou mois fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 4)

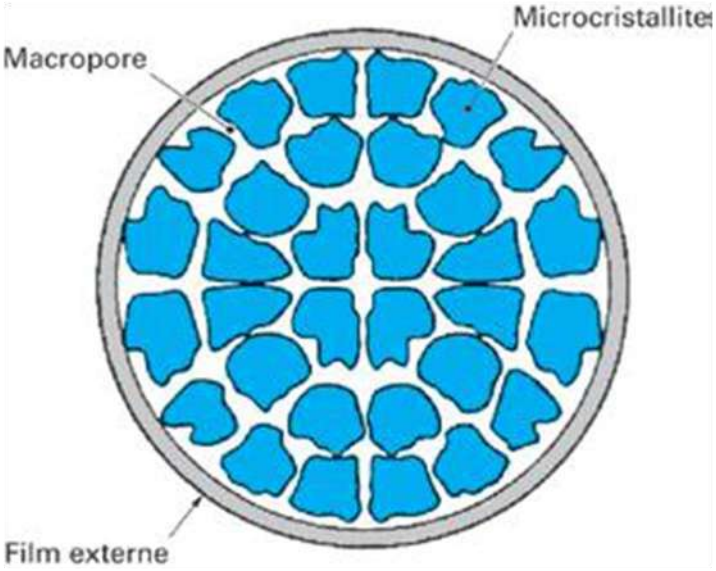


Figure II. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [10].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposes en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;

2/- Transfert de la couche limite vers la surface absorbante (diffusion externe);

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);

4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

II.7.2 Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (R.Calvet ., 2003).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par lagergren (S.J.Allen., 1989).La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{(II-1)}$$

Avec :

- q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t
- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

L'intégration de l'équation III.4 pour les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$, $q_t = q_t$ à $t = t$), nous donne la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\text{Log}\,(q_e - q_t) = q_e \frac{k_1}{2.303} t \qquad \textbf{(II-2)}$$

II.7.3. Modèle du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (G.Ho et Makay., 1998).

Ce modèle du pseudo ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{q_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(II-3)}$$

Avec :

- q_e et $q_{t:}$ représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps Respectivement;
- K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn) ;

L'intégration de l'équation III.6 pour les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$, $q_t = q_t$ à $t = t$), nous donne la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{dt} = \frac{1}{k_2\, q_e^2} + \frac{1}{q_e}\, t \qquad \textbf{(II-4)}$$

II.8 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption a l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution Ce.

On obtient une telle courbe a partir des résultats d'essais de laboratoire effectues a une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau a traiter et, après un temps de contact donne, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution **[11].**

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$\mathbf{q_e} = \frac{(\boldsymbol{C_0 - C_e})\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} = \frac{\boldsymbol{X}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{(II-5)}$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); X = (C_0 - Ce).V

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation **[11]**

II.8.1. 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.5) présente cette classification **[12].**

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître 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 latérale.

b - Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), 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.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

C - Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. 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. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant **[12].**

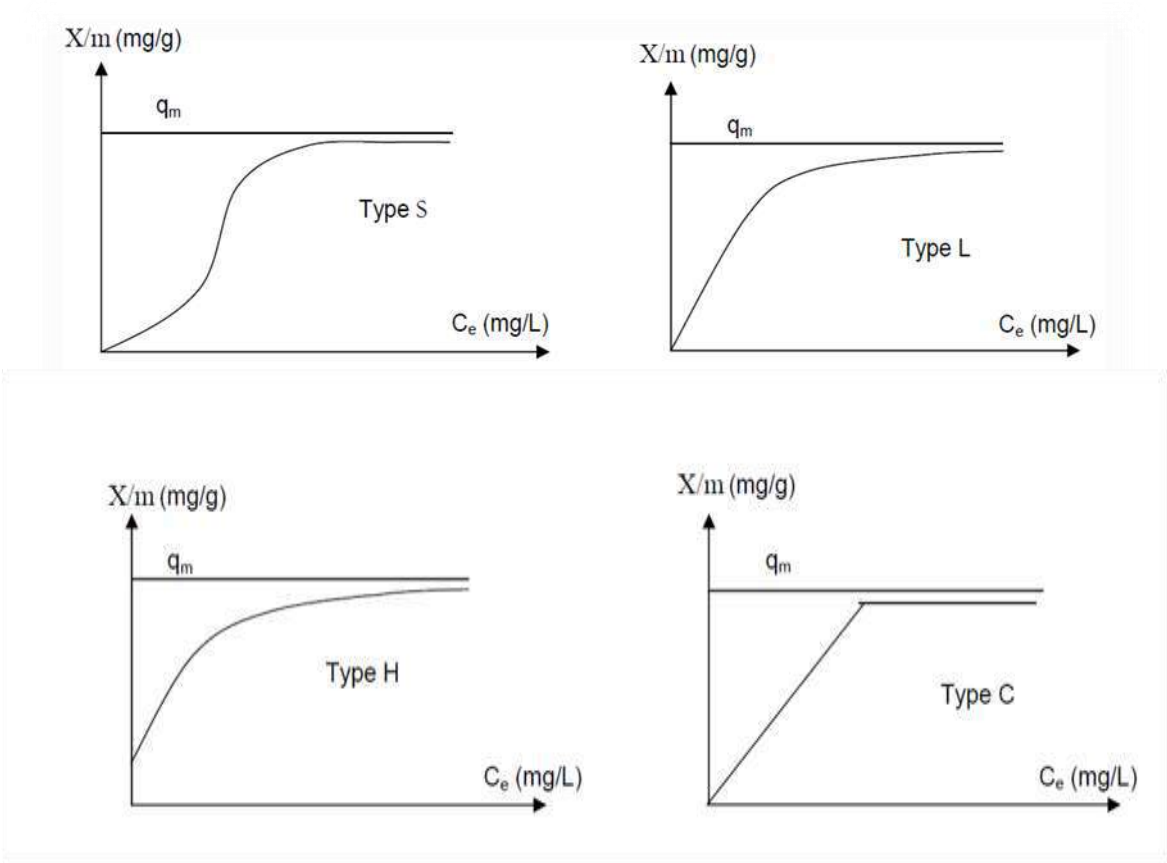


Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11].

II.8.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée a l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nome isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas explique par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

II.8.2.1 Modèle de langmuir

L'équation de Langmuir **[13]** est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \qquad \textbf{(II- 6)}$$

q_e : quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration a l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée a l'énergie libre d'adsorption (b α e –ΔG/RT) (1/mg) **[14].** R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan **[15]** (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \qquad \textbf{(II-7)}$$

• Selon la représentation de Weber **[16]** (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \qquad \textbf{(II-8)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/Ce)$ (forme I) ou $Ce/q_e = f(Ce)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée a l'origine nous permettent de déterminer q_m et b.

La théorie de Langmuir implique en fait :

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

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.6).

La "favorabilite" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall **[17]** et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \qquad \textbf{(II-9)}$$

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 lineaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

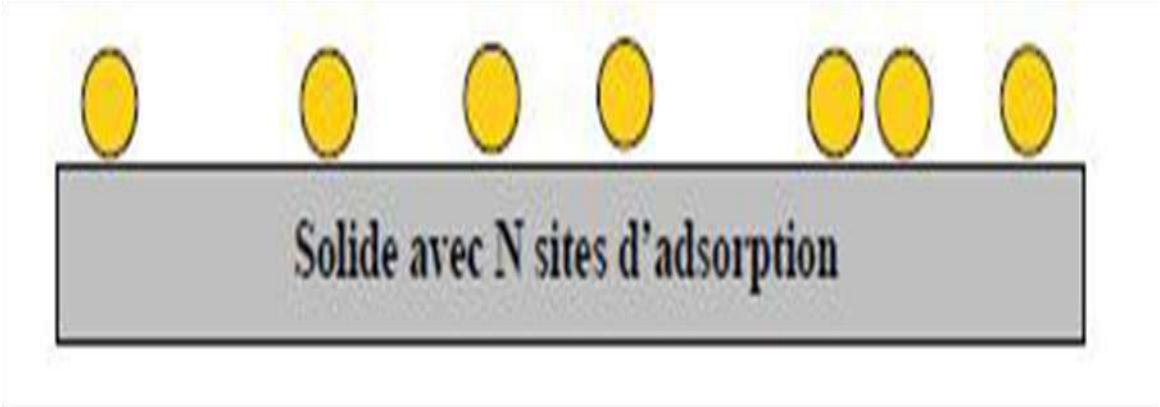


Figure. II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche [18]

II.8.2.2 Modèle de Freundlich

Freundlich **[19]** avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration Ce pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot C_e \quad \text{avec } n > 1 \qquad \textbf{(II-10)}$$

Soit $\sigma = f(C_e)$ **(II-11)**

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = k'.(C_e/R.T).a.C_e^{[(1/n)-1]} \qquad \textbf{(II-12)}$$

D'où $q_e = K_F . C_e^{1/n} = \frac{X}{m}$ **(II-13)**

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

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 Ce 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.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Ln } q_e = \text{ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } c_e \qquad \textbf{(II-14)}$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente 1/n et d'ordonnée a l'origine égale a ln K_F.

D'après Halsey **[20]** :

$$K_F = \frac{q_m}{c_0^{1/n}} \qquad \textbf{(II-15)}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer a concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi ln qm est la valeur extrapolée de ln q_e pour $C=C_0$.

II.9 Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'ou l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.9.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m2/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

II.9.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister a l'état naturel ou synthétises.

II.9.2.1 L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants **[21]**.

II.9.2.2 La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure

microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité **[22].**

II.9.2.3 L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/g **[23].**

II.9.2.4 Le gel 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. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

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. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g **[24].**

II.9.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m^2/g **[25].**

II.10 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

II.10.1. La température

La quantité adsorbée a l'équilibre augmente quant la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.10.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance a adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

II.10.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée a l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divise.

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inferieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce compose sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant **[26, 27].**

II.11 Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels **[28].**

II.12 Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présente aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.

[2] http://fr.wikipedia.org/w/index.php title = Charbon actif & oldid =75679853.

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

[4] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).

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

[6] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. (2010) 14-20.

[7] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.

[8] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of métal ions (Cu2+, Ni2+, Pb2+) onto ACCS using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) 356-365.

[9] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and métal ion adsorption on H-type activated carbone: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approcha, Carbon. 39 (2001) 1491-1504.

[10] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingeieur.fr

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

[12] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole 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).

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

[14] I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.

[15] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste,Water Research. 36 (2002) 2304-2318.

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

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

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

[19] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Université Mentouri à Constantine. (2004).

[20] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471.

[21] G.D. Halsey, The role of surface hétérogénéité, Advances Catalysis. 4 (1952) 259- 269.

[22] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).

[23] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.

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

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

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

[27] Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).

[28] C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008) 415-17.

Chapitre III

LES ARGILES

III.1 Les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2µm) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption **[1]**.

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sei d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes **[2]**.

III.2 Classification et structure des minéraux argileux

III.2.1 Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couch d'**octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) **(figure III.1)**.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^- **[3]**. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{-2} et OH^-) et tétraédrique O^{-2}. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire **(figure III.2)**.

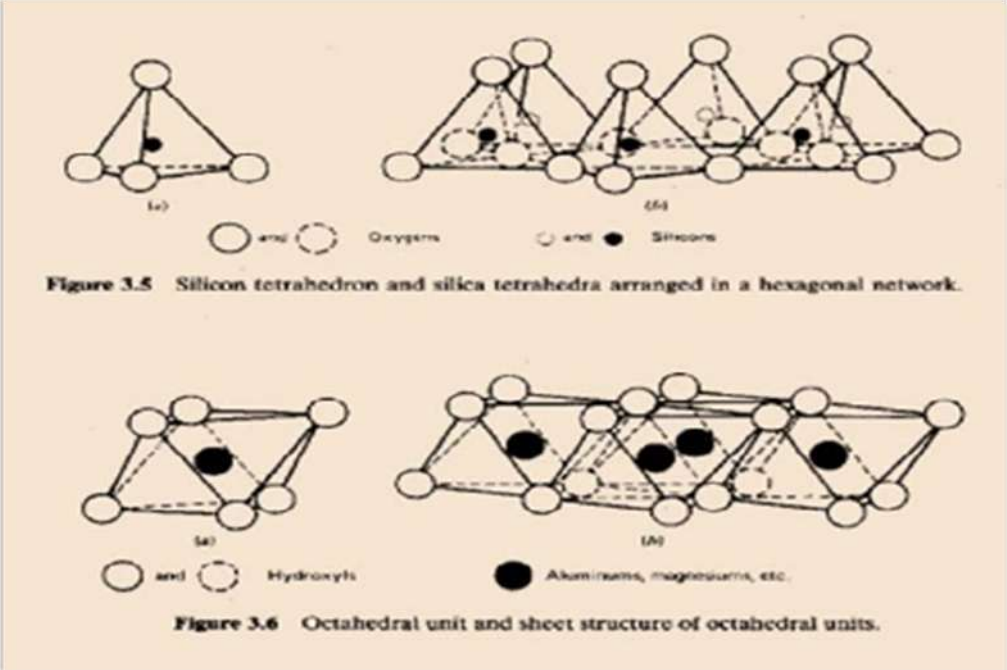


Figure 3.5 Silicon tetrahedron and silica tetrahedra arranged in a hexagonal network.

Figure 3.6 Octahedral unit and sheet structure of octahedral units.

Figure III.1 : Eléments structuraux ; les tétraèdres et les octaèdres.

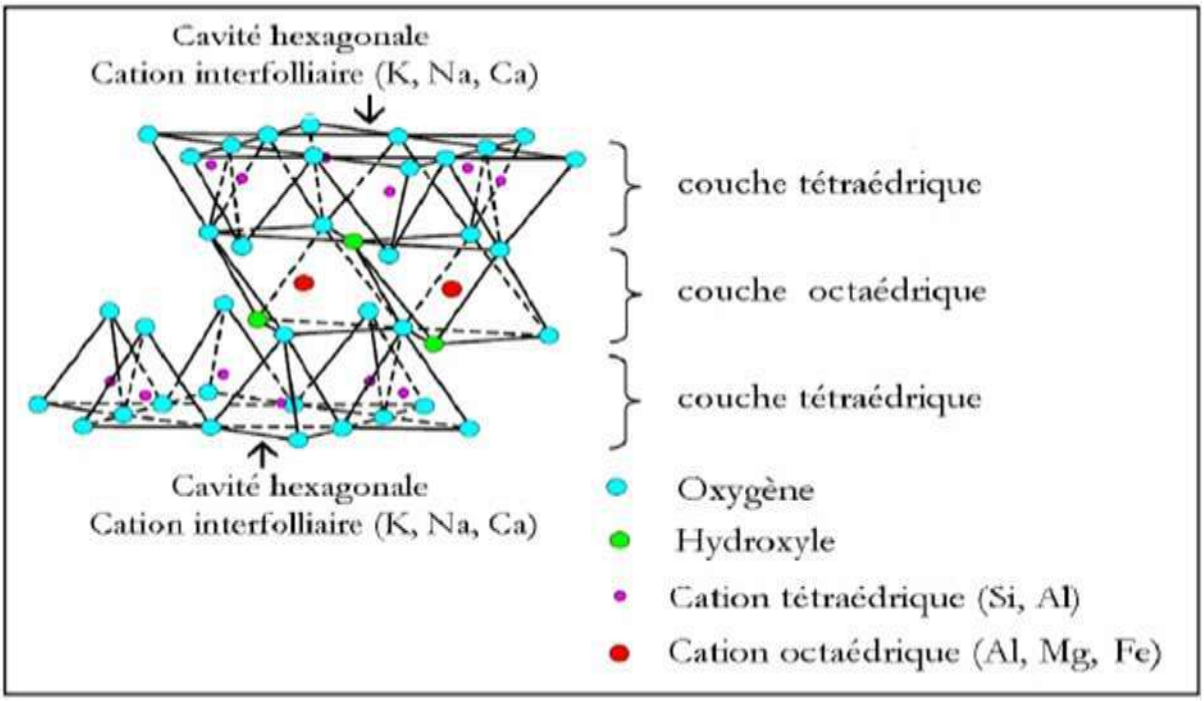


Figure III.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

II.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes **[4]**:

- **Minéraux de type 1:1 (ou T- O)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.

L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 A°. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

- **Minéraux du type 2:1 (ou T – O - T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres.

L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15A° selon le contenu de l'inter feuill et. A ce type correspond les groupes du talc, des **smectites**, des vermiculites et des micas.

- **Minéraux du type 2 :1 :1 (ou T - O – T - O)**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14A°, à ce type correspond le groupe de la chlorite.

- **Minéraux inter stratifiés**

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents.

Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant.

C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite- montmorillonite.

Tableau III.1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H2O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres

III.3 Structure des smectites

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux le plus importants de cette famille sont **montmorillonite**, la beidellite, l'hectorite et la saponite **[4]**.

Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allants de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » **(figureIII.3.a)**.

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 A° **[5]**

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{+3} par Fe^{+2} ou Mg^{+2}, Si^{+4} par Al^{+3} ou Fe^{+3}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH **(figure III.3.b)**.

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espèces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes ».

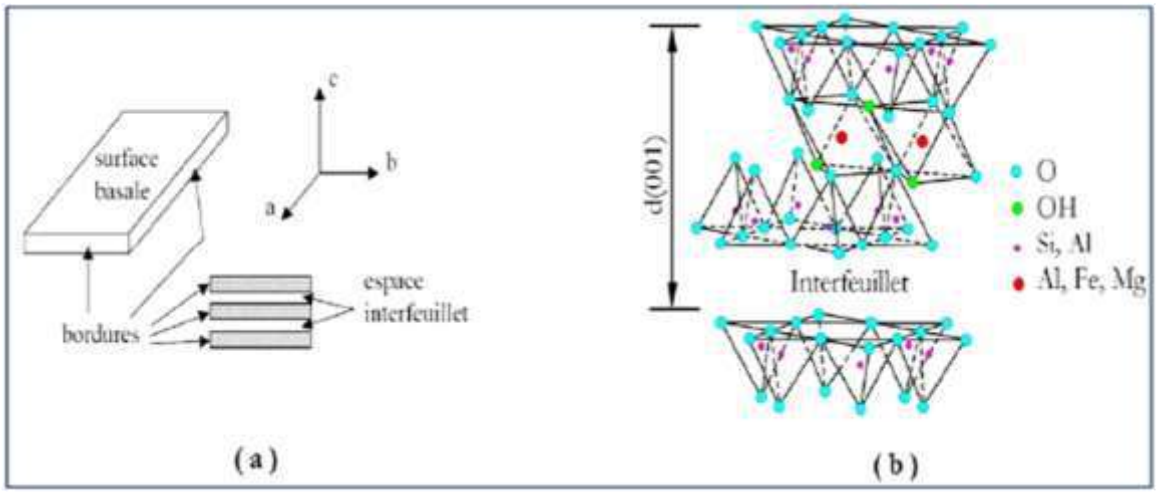


Figure III.3 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basa, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.
b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smect .

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associées, les un aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

La **montmorillonite** est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répondues dans la nature, et donc les plus étudiées **[5]**.

III.4 Les bentonites

III.4.1 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du

groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé prés de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 prés de Montmorillon, dans le département de la vienne (France) **[6]**.

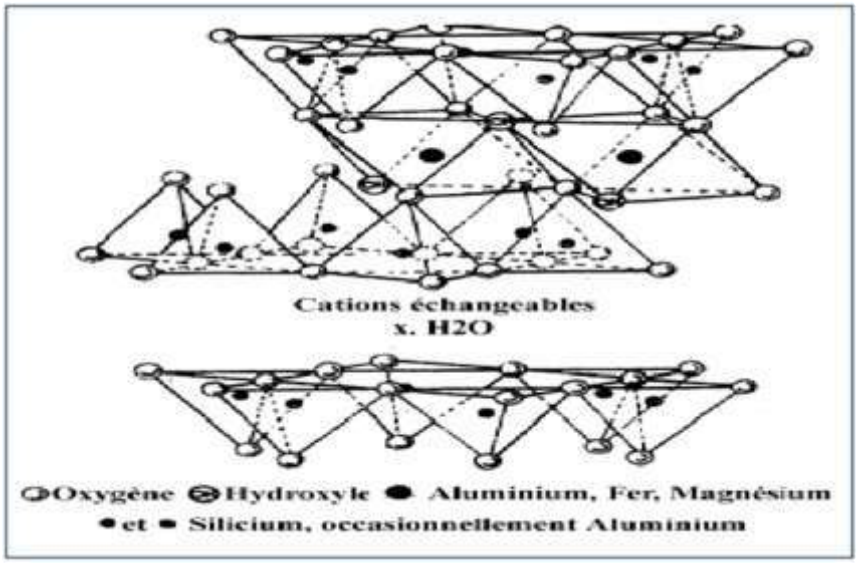
Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de se fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière **[7]**.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes **[8]**.

III.4.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la **figure III.4**.

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.



FigureIII.4 : Structure d'une montmorillonite

a) Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs **[9]**, la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites « feuillet » ; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH **(Figure III.5.a)**.

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale, c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9,6 A° dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions Al^{3+} de la coche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans autant changer la structure feuillet ; par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges négatives.

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^{+}, Ca^{2+},…) se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites différentes les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si,…etc. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,….etc. d'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygènes et inversement.

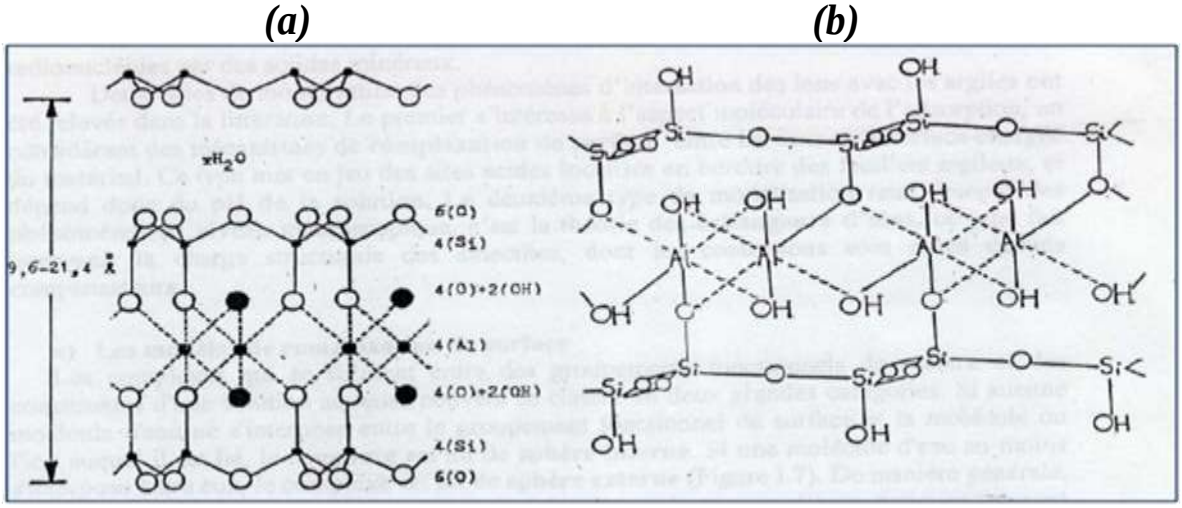


Figure III.5 (a) : Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann

(b) : Structure de la montmorillonite d'après Edelmann

b) Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald **[10]**, quand à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+}.

La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit :

$$\mathbf{(Al_{(2-x)}\,Mg_{(x)})\,(Si_{(4-y)}\,Al_{(y)})\,O_{10}\,(OH)_2\,C.E_{(x+y)} + Aq.}$$

La formule moyenne étant **[10]** :

$$\mathbf{(Al_{1,66}\,Mg_{0,33})\,(Si_{3,85}\,Al_{0,15})\,O_{10}\,(OH)_2\,Na_{0,78} + Aq.}$$

Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse.

c) Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et collaborateurs **[9]** ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans de directions opposées **(figure III.5.b)**. Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonite) et d'illite.

Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentées. Quoique certaines soient relativement pures le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre.

III.4.3. Application des bentonites

Il existe deux types de bentonites :

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque 'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.
- La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques **[11]** (excipients, pansements gastro-intestinaux,…).

De nombreux travaux **[12-13]** ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- ✓ Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- ✓ Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- ✓ Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- ✓ Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autresco mposés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celle-ci **[14-15]** :

- ✓ Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis - à vis de ceux ci (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- ✓ Leur rôle vis- à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- ✓ Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption **[16]** :

- ✓ Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- ✓ Comme dégraissant et décolorant ;
- ✓ Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment ;
- ✓ Pour les boues de forages ;
- ✓ Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- ✓ Pour le bouletage du minerai de fer ;
- ✓ Comme additif aux amendements des sols.

III.5 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

III.5.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique(CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de

produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux.

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes **[17]**. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH **[3]**.

Langmuir **[18]** a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomèes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes **[17]**. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile **[3]**, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Tableau III.2 : caractéristique des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	**3-15**
Montmorillonite	**80-150**
Illite	**10-40**
Vermiculite	**100-150**
Chlorite	**10-40**

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique **[19]**.

III.5.2. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles **[20]**. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées **(figure III.6 (a et b))**.

(a) ***(b)***

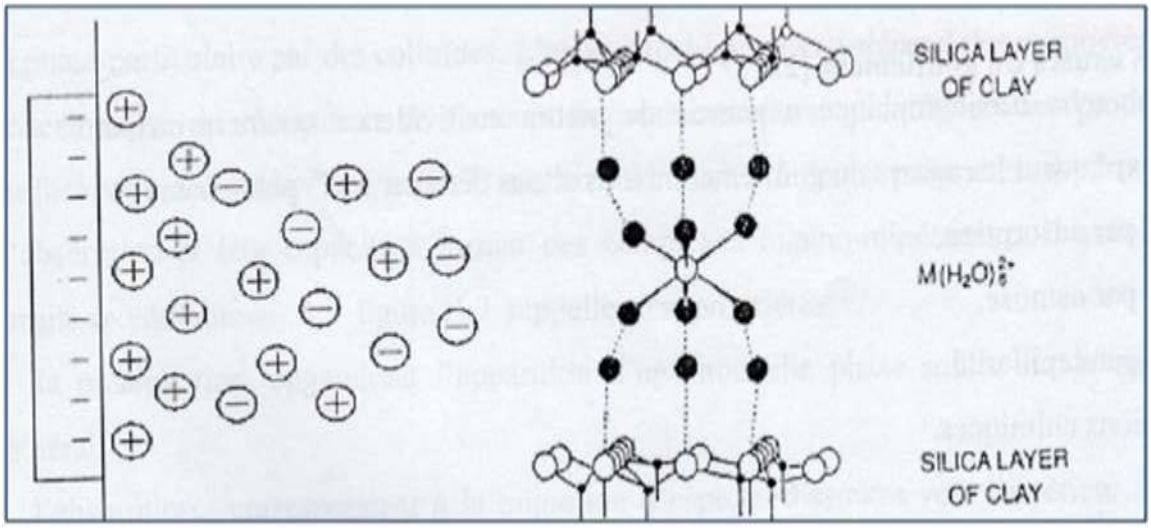


Figure III.6 (a) : Double Couche Gouy-Chapmann. (b) : Transport des éléments colloïdes.

III.5.3. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement **[21]**.

a- Gonflement inter foliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

b- Gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contres ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : Ba^{2+} Ca^{2+} Mg^{2+} Cs^{+} NH^{4+} Rb^{+} K^{+} Na^{+} Li^{+} **[22]**.

III.5.4. Rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années **[4, 23]**.

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface olide.

Ces mécanismes sont :

- ✓ La précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral.
- ✓ L'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (espace interfoliaire).
- ✓ L'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous (à la surface du solide).
- ✓ L'échange d'ion, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (dans l'espace inter foliaire ou à la surface du solide), par un ion pré sent à l'état dissous.

a) Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH. De façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine **[24]**, alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin **[25]**.

Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite **[26]**. Ce phénomène à été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur dex montmorillonites par Barbier et al. (2000) **[27]**. Deux facteurs expliquent ce phénomène.

Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu **[4]**.

b) Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. **[28, 29, 30, 31, 32, 33]**.

Selon Auboiraux (1998) **[30]**, d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes.

Christensen **[34, 35]** a montré que : 95% du cadmium est fixé dans les premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux.

La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde **[36]**. Le métal forme de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixations internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

III.5.5. Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des métaux lourds par des solides minéraux.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature.

Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acide localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution.

Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les cations compensateurs.

a) Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe **(figure III.7)**. De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes **[37]**.

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution.

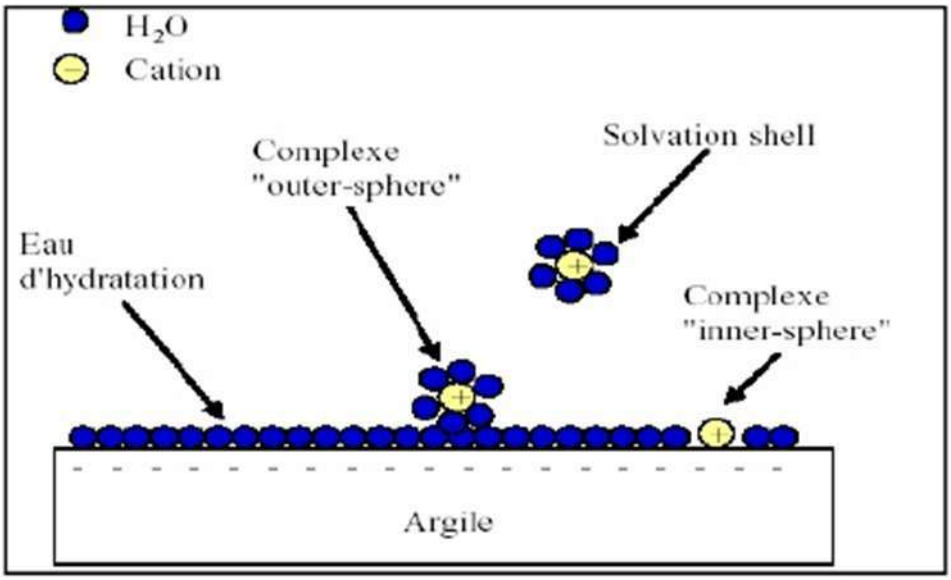


Figure III.7 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe"

b) Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés **[38]** :

- ✓ Des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.
- ✓ Les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations.

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se forme alors une couche diffuse. Ce dernier mécanisme « d'adsorption » met en jeu des ions qui demeurnt totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

c) Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposées apportées par les ions de la solution. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.

Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements

fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

- **Interactions : smectites-cations**

D'après la structure des smectites d'écrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace inter foliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

- **Réactions cations-sites acides en bordure des feuillets**

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, se sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordures de feuillets argileux.

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées.

Pour compenser ses valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

- **Echange d'ions dans l'inter feuillets**

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à de l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite, est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale

proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont liu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus prés des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

III.6 Conclusion

On conclus que les argiles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale.

Références bibliographiques

[1]. A. Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972. (1967).

[2]. R. E. Grim; Clay Mineralogy. Mc Gram – Hill series in geology, 1953.

[3]. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).

[4]. N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2003).

[5]. H. Viallis-Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les Argiles. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).

[6]. M. Deribere, A. Esme, La Bentonite, Dunod, Edition 2 (1943).

[7]. M. Deribere, A. Esme, La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois. Ed. Dunod, (1941).

[8]. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16, 292-299, (1988).

[9]. G. Edelmann et J. C. L. Favejee, On the Cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, (1940).

[10]. A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).

[11]. M. Carreteo, Clay minerals and their beneficial effects on human health. Applied clay science 21, 155-163, (2002).

[12]. G. Nagendrappa, Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry. Resonance January (2002).

[13]. S. Narayanan et coll., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. Applied catalysis A: General 193, 17-27, (2000).

[14]. S. Kawi et coll., Silica bonded K 10 montmorillonite (SBM): a high surface area catalytic clay material. Microporous and Mesoporous Materials 28, 25-34, (1999).

[15]. K. Bahranowski et coll., Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. Microporous and Mesoporous Materials 41, 201-215, (2000).

[16]. P. Canizares et coll., The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. Applied clay science 16, 273-287, (2000).

[17]. T. Missana et coll., Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto Bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied clay science 26, 137-150,(2004).

[18]. A. Parker et coll., Environmental interactions of clays, clays and the environment. Spinger- UD85041AR: AP.003 (1989).

[19]. F. Gadelle et coll., Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants. J. Enviro. Qual. Vol. 30, March-April (2001).

[20]. R. Andrianarisoa, L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy. Rapp. 1980 serv. Géol. Mad. (1979).

[21]. Alain Meunier, Argiles. Edition scientifique GB. (2002).

[22]. D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, p. 600 (1997).

[23]. J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (24)April (1978).

[24]. Gillot, E. Jack, Clay engeneering geology. John Wiley et Sons, Inc. (1984).

[25]. B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (2001).

[26]. Swartzen et coll., Surface and colloid chemistry of clay. Chemical Reviews vol. 74 (3): 385-400, (1974).

[27]. M. H. Al. Qunaibit et coll., The adsorption of Cu (II) ions on Bentonite – a kinetic study. Journal of colloid and interface science 283, 316-321, (2005).

[28]. L. Alberga, T. Holm, G. Tiravanti, D. Petruzelli, Environ. Technol. 15, 245, (1994).

[29]. B. J. Alloway, Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, second edition, (1990).

[30]. L. Sigg, W. Stumm, P. Behra, Chimie des milieux aquatiques. Paris : Masson, p 391.

[31]. F. Barbier, G. Duc, M. Petit – Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite / water interface. Colloids and surfaces, 166, 153-159, (2000).

[32]. J. Garcia – Miragaya, A. L. Page, Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 41, 718-721, (1977).

[33]. S. Staunton, M. Roubaud, Adsorption of 137Cs on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clay and clay Minerals, 45, 251-260, (1997).

[34]. M. Auboiroux, Affinité de différents cations métalliques (Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+,Pb2+) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications, Thèse Université d'Orléans. France, (1998).

[35]. A. M. Elprince, A. P. Vanselow, G. Sposito, Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: NH4+, Ba2+, La3+ exchange on montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 44, 964, 969, (1980).

[36]. D. P. Siantar, J. J. Fripiat, Lead retention and complexation in a magnesium smectite. Journal of colloid and interface science, 169, 400-407, (1995).

[37]. Y. Kim, R. T. Cygan, R. J. Kirkpatrick, 133Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1041-1052, (1996).

[38]. T. H. Christensen, Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. Water, Air and soil pollution, 21, 105-115, (1984 a).

Chapitre IV

Matériels et méthodes

IV.1. Matériels

IV.1.1. Solutions et produits utilises

- Argile bentonite (en poudre)
- Argile montmorillonite (en poudre après traitement)
- Papier filtre (diamètre= 0,45 μm).
- $F_e SO_4$
- $Cd SO_4$

IV.1.2. Appareillage

- Etuve (MEMMERT)
- Agitateur (HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min)
- Thermomètre chektemps °C
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240 SHIMADZU)
- FTIR Spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU)
- Centrifugeuse (EBA 20 HETTICH zentrifugen)
- Balance de précision (METTLER)
- pH mètre (HANNA instruments HI8519N)
- conductimètre (HANNA instruments)

IV.2. Méthodes

IV.2.2. Préparation d'adsorbant

IV.2.2.1. Purification de la bentonite

En élimine dans la bentonite qui provient du milieu naturel les éléments impurtees, 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 le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes ces phases cristalline et la récupération de la montmorillonite en effectuant les opérations unitaires suivants.

D'abord ,nous avons procéder à une purification qui permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies de tailles inferieures à 2 micromètres et le fraction montmorillonitique ,dont la taille inferieure à 2 un qui a été récupérer jusqu'à l'épuisement total de la quantité de la montmorillonite contenues dans ces éprouvette .

Ensuite ,on filtre la phases qui contient la montmorillonite par un papier filtre



- Ensuite, on filtre la phase qui contient la montmorillonite par un papier filtre de diamètre : 0,45 µm



- par ailleurs ;on met les filtres on séchage pendant 24h a l'aide de l'étuve à T° : 105°C



• Enfin, on élimine la couche séché à partir des filtres afin d'avoir la montmorillonite en poudre après bouillage



IV.2.2.2. Caractérisation de la montmorillonite

• **Humidité**

Peser 10 ± 0.01g de la terre bentonite puis sécher à l'étuve jusqu'à poids constant pendant 2heures à une température de 105°C. Peser l'échantillon séché. Teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante:

$$\boldsymbol{H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} . 1} \qquad \textbf{(IV -1)}$$

Avec H (%) : l'humidité,

M_0 : masse de la bentonite avant séchage (g),

M_1 : masse de la bentonite après séchage (g).

- **Masse volumique apparente**

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du de la bentonite, broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0}} \qquad \textbf{(IV-2)}$$

Avec ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3),

M_0 : la masse du biosorbant (g),

V_0 : volume du pycnomètre (cm^3).

- **Masse volumique réelle**

La masse volumique réelle a été déterminée en introduisant une masse M_0 de de la bentonite broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g/cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous

$$\boldsymbol{\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{(v_0 - \frac{M_E}{\rho_E})}} \qquad \textbf{(IV -3)}$$

Avec

ρ_E : masse volumique de l'éthanol ρ_E =0,8172 g/cm^3

ρ_r : masse volumique réelle (g/cm^3)

M_0 : masse de biomasse qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

- **Surface spécifique par unité de volume de la solution**

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 valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante

$$\boldsymbol{S = \frac{6\, C_B}{d_p \cdot \rho_{app}}} \qquad \textbf{(IV – 4)}$$

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 $C_B = 1{,}5.10^{+3}$ $g.m^{-3}$

dp : diamètre moyen du grain de la bentonite $dp = 2.\ 10^{-6}$ m,

ρ_{app} : masse volumique apparente de la bentonite ($g.cm^{-3}$).

- **Surface spécifique par unité de masse des particules**

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante:

$$\mathbf{A} = \frac{6}{\rho_{app} - \rho_{réelle}} \qquad \textbf{(IV – 5)}$$

Avec

$\rho_{réelle}$: diamètre moyen du grain du biosorbant $\rho_{réelle}$,

rapp : masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^{+3}),

A : surface spécifique de la biomasse ($m^2.g^{-1}$),

- **Colloidalité**

La colloidalité est déterminée par une mise en suspension de 4 g d'argile brute dans 100 ml d'eau, auxquels on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. On agite la suspension pendant quelque temps puis on la laisse au repos pendant 24 heures.

La colloidalité C de la bentonite est mesurée, en appliquant la formule suivante:

C = 100 – V /100

C : colloidalité **.**100

V : volume du surnageant en ml

100 : volume de suspension

- **pH (10% suspension)**

On mélange 10g de la bentonite avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre

- **Conductivité**

On mélange 10g de la bentonite avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure La conductivité de la solution grâce à un conductimètre

IV.2.3. Méthodes de calculs

IV.2.3.1. Courbe d'étalonnage

Afin d'obtenir la courbe d'étalonnage de la cadmium et le fer on a effectué les préparations suivante :

-Le cadmium et le fer :

· Lecture de l'absorbance de chaque concentration à l'aide de l'UV-VISIBLE

IV.2.4. Spectrophotométrie

IV.2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.



IV.2.4.2. Le domaine spectral UV-VIS

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

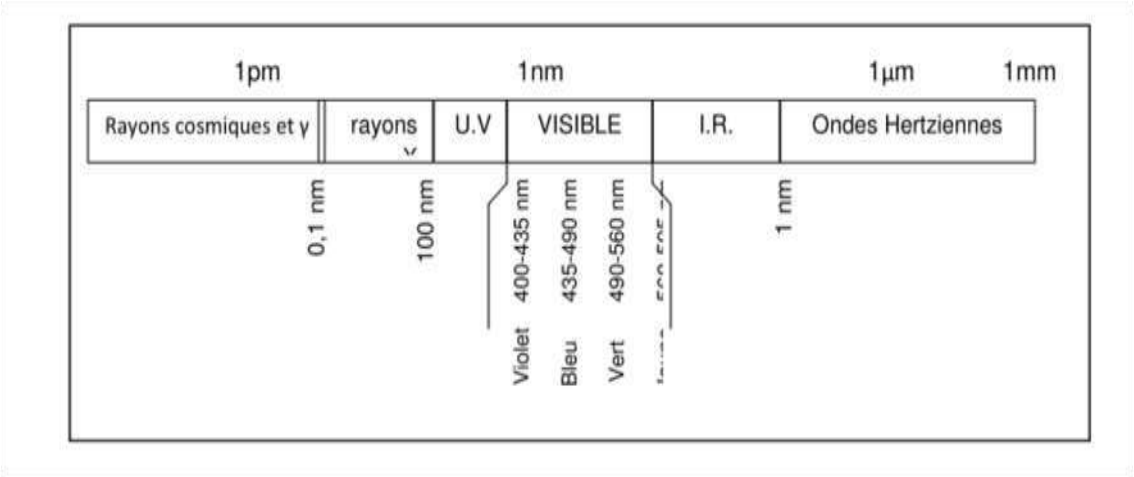


Figure IV-1 : le domaine spectral UV-VISIBLE

IV.2.4.3. Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer-Lambert))

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Béer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Béer- Lambert : $A=\varepsilon . l . c$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ε:Coefficient d'absorption moléculaire (l. mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$).

L : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

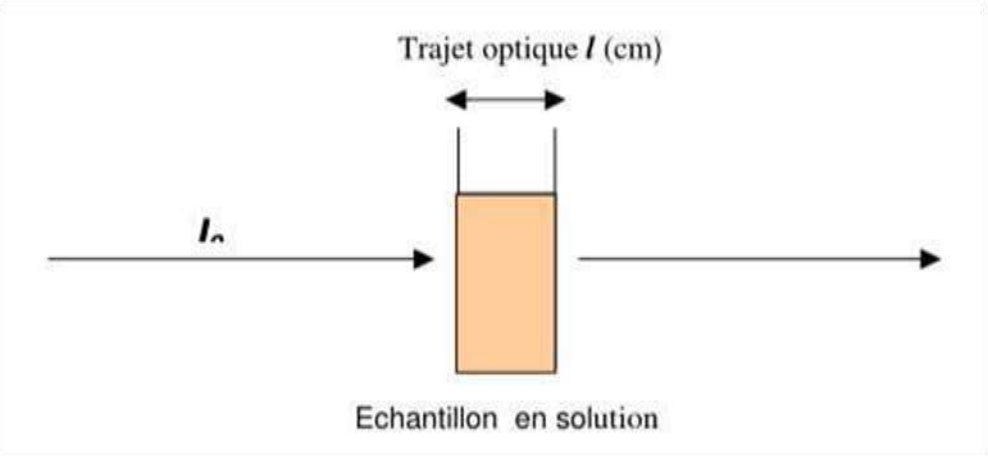


Figure IV-2 : le trajet optique

IV.2. 5. Calcul des quantités adsorbées :

La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-VIS. La quantité du colorant adsorbé (q_e) est donnée par la relation suivante :

$q_e = (c_o - c_e) / C_B$

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_o : Concentration initiale en colorant (mg/l).

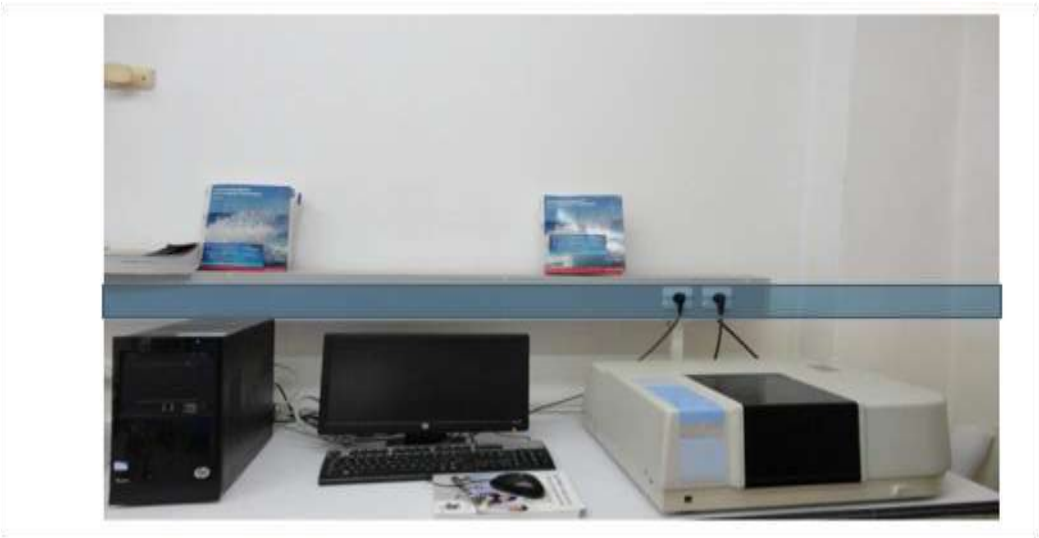
C_e: Concentration en colorant à l'équilibre (mg/l).

C_B: Concentration d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

- Taux de décoloration R(%)

$$R(\%) = 100 * (C_o - C_e) / C_o \qquad \textbf{(IV – 4)}$$

IV.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR



Est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux.

C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types

- L'élongation : avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire : avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisée sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) piloté par un microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1}.

Chapitre V

RESULTAT ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de la fer et de le cadmium comme polluant organique, sur l'argile et les composites montmorillonite/argile comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption de matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides.

V.2 Caractérisation de la Bentonite

Les solutions préparées ont été suivies par la spectrométrie UV-Visible afin de contrôler le comportement de l'argile dans différentes conditions ainsi que par la mesure de l'infrarouge et les résultats sont les suivants

V.2.1 Caractérisation par infrarouge (IR)

Afin de mettre en évidence les structures moléculaires de notre adsorbant la bentonite, nous avons eu recours à la spectrophotométrie infrarouge comme méthode d'analyse complémentaire.

Les spectres infrarouges des échantillons sont représentés dans les **figures (V.1 et V.2).** L'analyse spectroscopique IR de ces figures permit d'identifier les différents groupements fonctionnels qui constituent la structure de la bentonite avant et après l'adsorption.

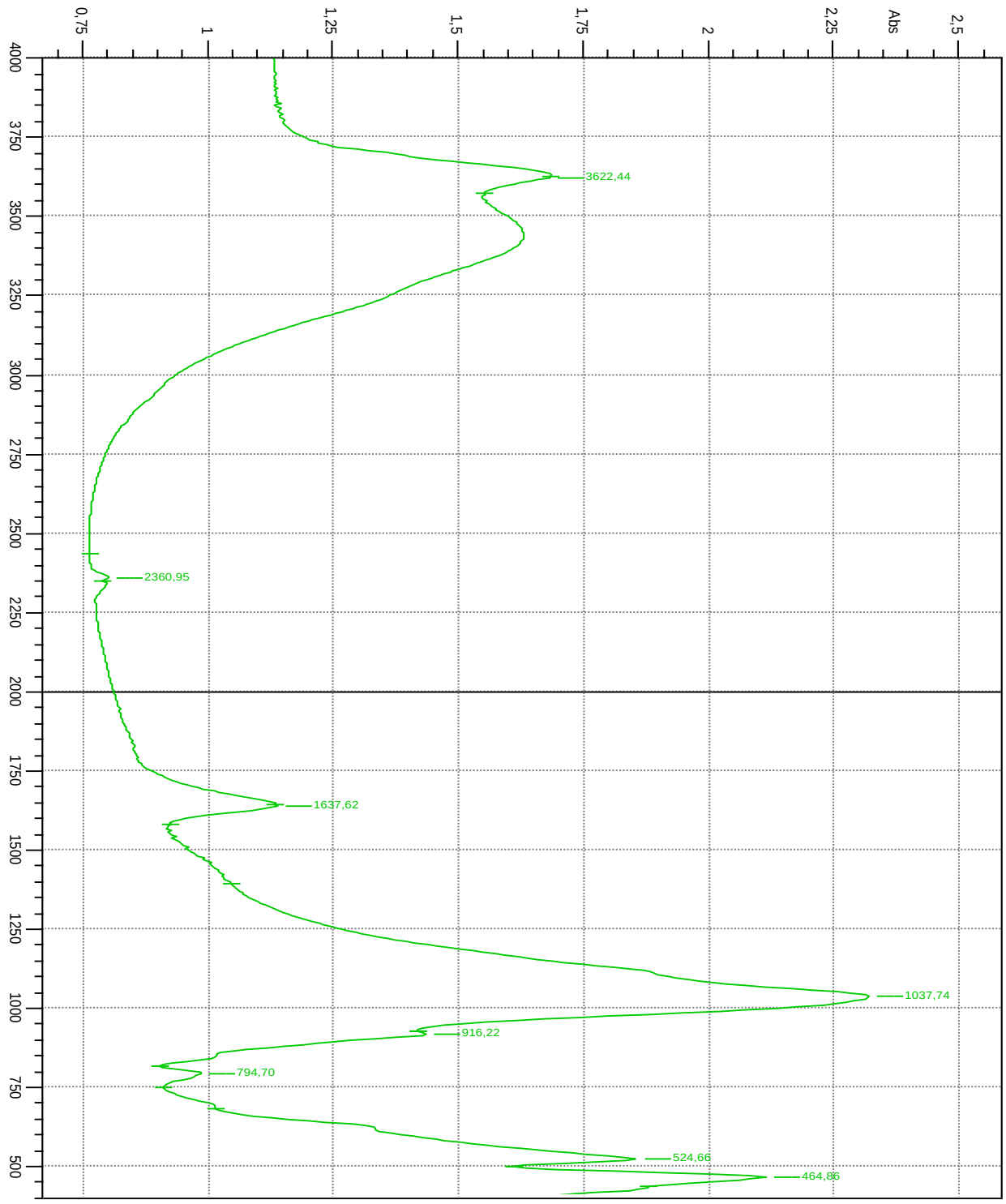


Figure V.1 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur la bentonite Avant l'adsorption

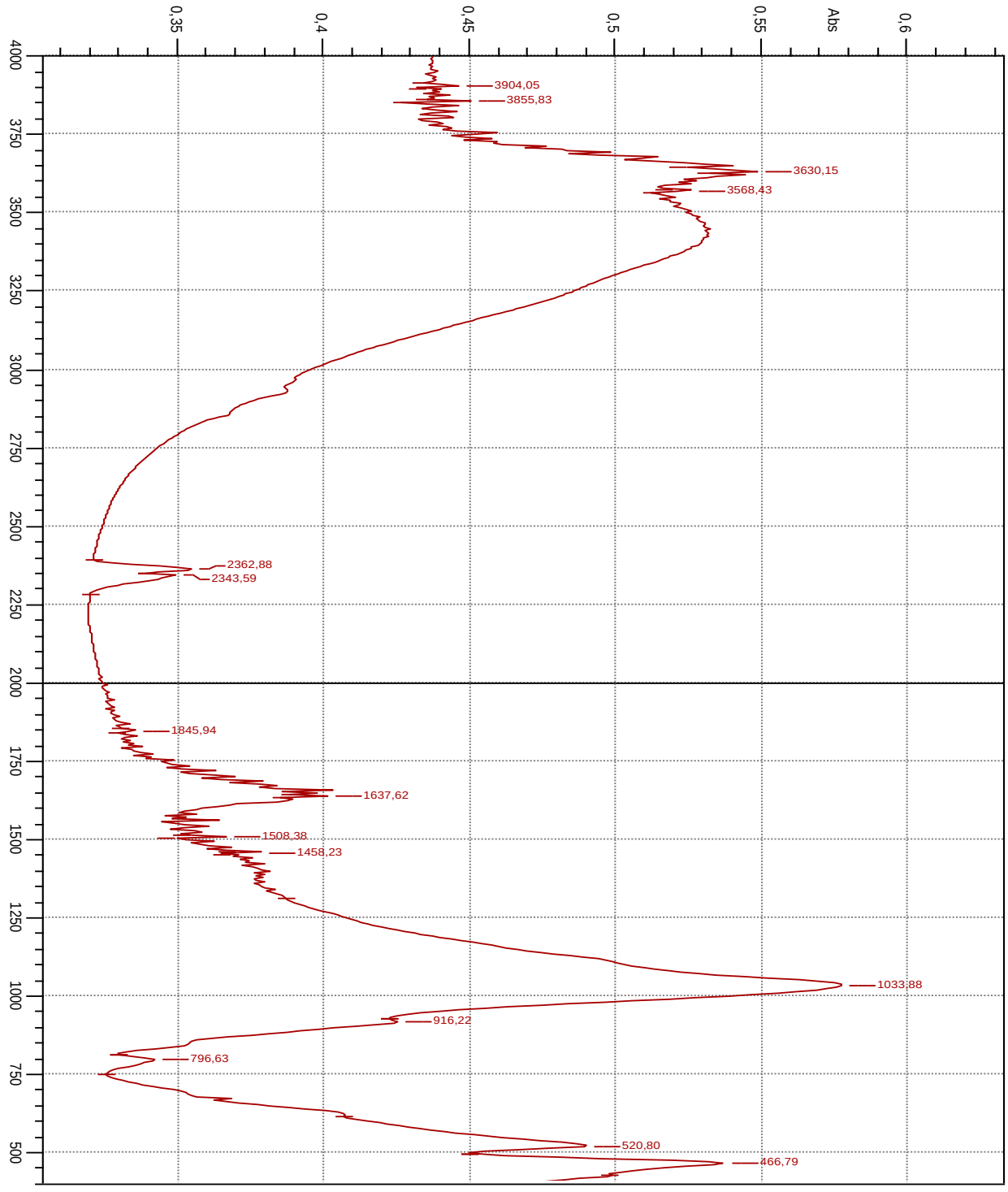


Figure V.2 : Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur la bentonite après l'adsorption

Les spectres d'absorption IR du matériau utilisé **(figure V.1 et V.2)** qui représentent successivement la bentonite avant l'adsorption et après l'adsorption avec le fer et le cadmium Montrent des bandes qui seraient attribuées aux groupements d'ions signalés dans La littérature, les bandes d'absorption sont mentionnées dans les **tableaux (V.1 ; V.2)** suivants :

Tableau V.1 : Bandes d'absorption 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)	3620,51-3630,15	N─H (ions ammoniums)	2 400
C═C aromatique	1 600	C═CH_2	900
C─N amines aliphatiques	1 020	C─H benzène méta-disub	750–800

Tableau V.2 Bandes d'absorption IR de la bentonite après l'adsorption

Liaison	**Nombre d'onde λ Après l'adsorption (cm^{-1})**	**Liaison**	**Nombre d'onde λ Après l'adsorption (cm^{-1})**
C─O alcools primaires	1 040	O─H acides carboxyliques	3 500
C═O acides carboxyliques	1 820	C═C aromatique	1 600
O−H (alcool libre)	3620,51-3630,15	C─H benzène méta-disub	750–800

Les pics entre 3620,51 cm^{-1} et 3630,15 cm^{-1} correspondent aux bandes (O−H), les pics à 750 cm^{-1} et 800 cm^{-1} caractérisent les bandes (N–H), les pics entre 1600cm-1 correspondent aux bandes (C═C)

Les figures (V.1 et V. 2) montrent de nouvelles valeurs d'absorbances de 3630,15 cm-1, 3568,43 cm-1, 2362,88 cm-1 et 1845,94cm-1 après l'adsorption, cela confirme la présence d'interaction entre les groupements fonctionnels de la bentonite et les métaux lourds.

V.2.2. Caractérisation physico-chimique d'argile bentonitique

Cette étude a été réalisée sur une bentonite provenant d'où de Maghnia dont les Caractéristiques physico-chimiques de cette argile sont présentées dans le **tableau V.3** :

Tableau V.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia.

Paramètres	Résultats	Unité
Humidité	10	%
Masse volumique Apparente	1	g/m^3
Masse volumique réelle	3.98	g/cm^3
Surface spécifique par unité de volume de la solution	4050,4	m^2/m^3
Surface spécifique par unité de masse	2.7	m^2/m^3
Colloidalité	95	%
pH (10% suspension)	8,67	/
Conductivité	503	us

V.3. Résultats et interprétations

V.3.1. Courbe d'étalonnage

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du fer et cadimium, on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration préparée par dilution à partir d'une solution mère de fer et cadmium a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) des Deux solutions.

Le **tableau (V.4)** indique les longueurs d'onde maximum (λ_{max}) pour ces deux solutions.

Tableau V.4 : Valeurs de λ_{max} des adsorbats.

Adsorbats	**Le fer**	**Le cadmium**
λ_{max} (nm)	253	236

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Dans ce but, nous avons mesuré les absorbances de solutions de fer et le cadmium à différentes concentrations, Voir l'annexe figure 1 et figure 2(Annexe i).

V.3.2. Etude paramétrique de l'adsorption du fer et le cadmium sur la bentonite

V.3.2.1. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de fer et cadmium sur la bentonite, les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

Pour le fer	**Pour le cadmium**
- Concentration initiale C_0=200 mg/l. - Volume de la solution (eau distillé) V= 250 ml. - Vitesse d'agitation V= 250 tours/min. - Concentration d'adsorbant $C_{A\ Fer}$ =2,5 g/l. - T=24°C	- Concentration initiale C_0=250 mg/l. - Volume de la solution (eau distillé) V= 250 ml. - Vitesse d'agitation V= 250 tours/min. - Concentration d'adsorbant $C_{A\ Cd}$ =0,5 g/l. - T=24°C.

☞ **Pour le Fer :**

La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption de fer en fonction du Temps

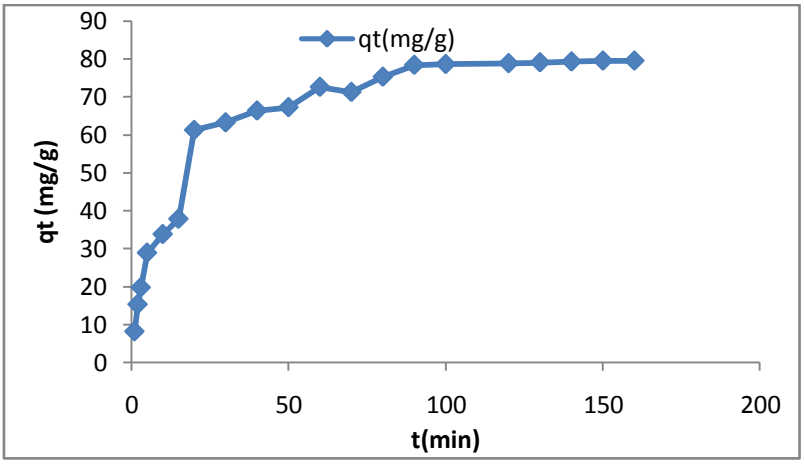


Figure V.3 : Cinétique d'adsorption de fer, C_0= 200mg/l ; $C_{A\ Fer}$ = 2,5g/l; T=24°C.

☞ **Pour le Cadmium :**

La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption de cadmium en fonction du Temps

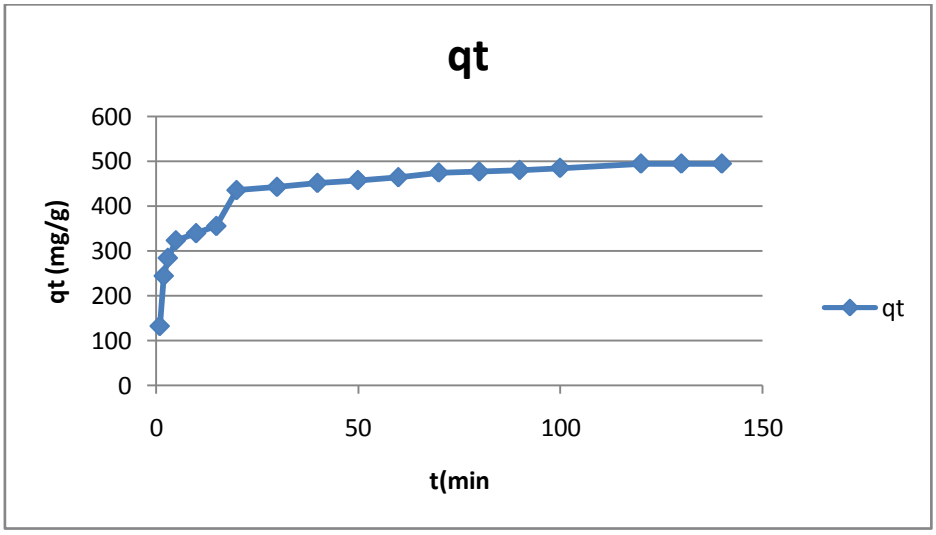


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption de cadmium C_0 = 250 mg/l, $C_{A\ Cd}$ =0,5g/l; T= 24°C.

Les résultats obtenus à de ces expériences montre que :

La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact, suivie d'une Augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre, Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 150 min pour le (fer) et 120 min pour le (cd) Voir **Les figures (V.3 ; V.4).**

Pour le fer et le cadmium les deux courbe des réactions d'adsorption se fait en trois parties :

- t < 40 min : durant cet intervalle, une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- t > 40 min : durant cet intervalle, une augmentation lente.
- t > 100 min : durant cet intervalle, on observe un état d'équilibre.

V.3.2.2. Modélisation de la Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont :
Les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre.

❖ **Détermination des constantes de vitesse d'adsorption**

Les constantes de vitesse d'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations suivantes :

➢ **Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible, La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par lagergren
La loi de vitesse s'écrit :

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log qe - k1\,t \qquad \textbf{(V-1)}$$

➢ **Modèle du pseudo-second ordre**

Ce modèle du pseudo ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Nous donne la forme intégrée suivante :

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{qe-qt}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{qe}} + k2t \qquad \textbf{(V-2)}$$

Les résultats obtenus du fer en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sont représentés sur la **figure (V.5)**

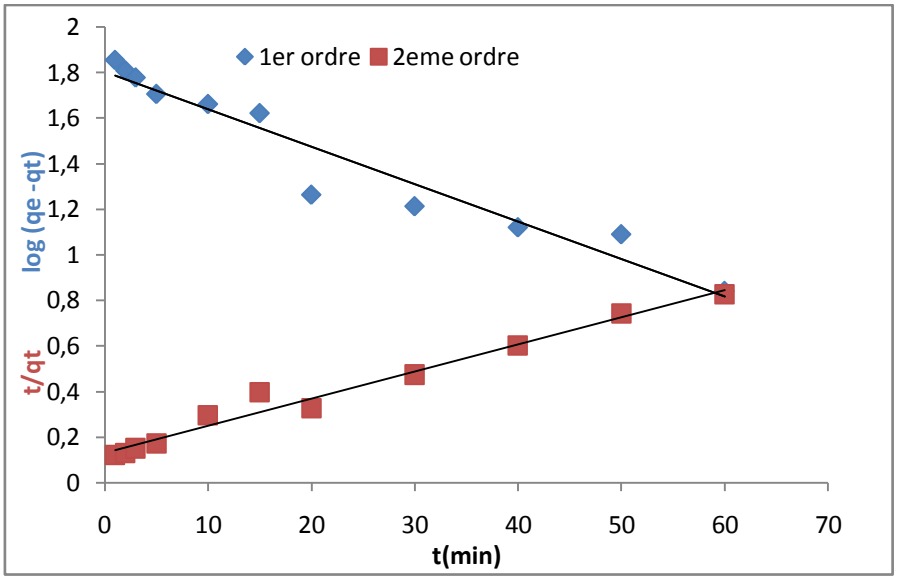


Figure V.5 : Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le fer sur la bentonite.

Les résultats obtenus du cadmium en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sont représentés sur la **figure (V.6)**

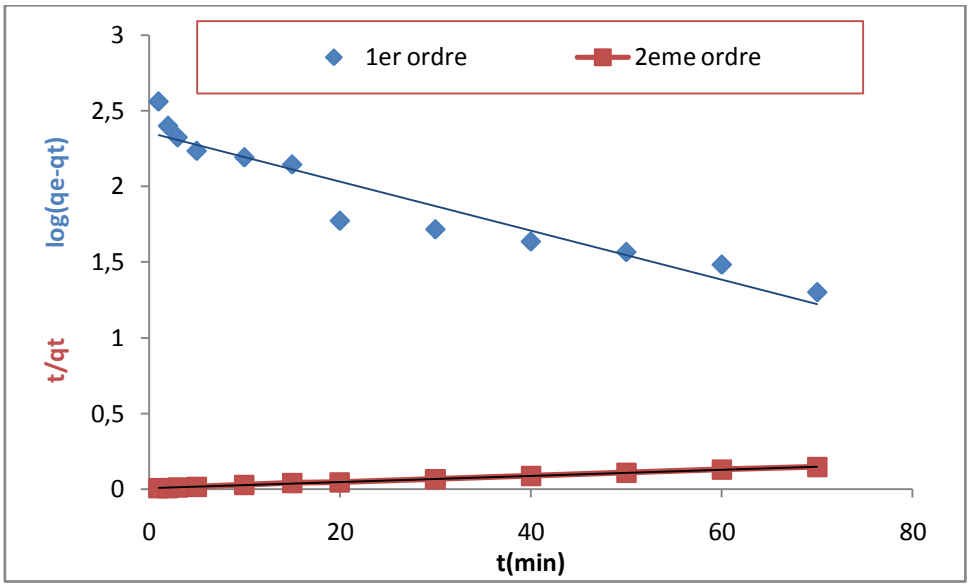


Figure V.6 : Application du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour le cadmium sur la bentonite.

D'après les **figures (V.5 ; V.6),** on observe que : la courbe du pseudo premier ordre de l'adsorption de deux métaux (fer et le cadmium) sur la bentonite et une droite ne passe pas par l'origine sera montre que l'équation de Lagergren n'est pas applicable pour l'adsorption de fer et le cadmium sur la bentonite.

Ainsi que la courbe du pseudo second ordre de l'adsorption de deux métaux (fer et le cadmium) sur la bentonite et une droite, montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo –second ordre.

Ces résultats montrent une variation linéaire de t/qt en fonction de t. Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le **tableau (V.5).**

Tableau V.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-premier ordre		**Pseudo-deuxième ordre**	
	K_1 (min^{-1})	**R^2**	**K_2 ($mg/g.min^{-1}$)**	**R^2**
Le Fer	0,016	0,936	0,011	0,977
Le Cadmium	0,016	0,908	0,002	0,998

A partir de ces résultats de tableau on remarque que, dans le cas de la cinétique du premier ordre la constante de vitesse diminuent avec des faible coefficients de (R^2 = 0,90 ; 0,93) Par contre dans le cas de la cinétique du deuxième ordre des bon coefficients de corrélation (R^2=0,99), ce que justifié la validité de ce modèle donc on peut dire que la cinétique d'adsorption du fer et du cadmium par la bentonite est du Pseudo-deuxième ordre.

V.3.2.3. Influence de la concentration initiale en adsorbant

Les différentes concentrations des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de Ce paramètre sur l'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite, l'expérience a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration d'adsorbant CA = (0,25 ; 0,5; 0,75; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 ; 3 ; 3,5) g/l.
- Concentration initiale d'absorbât $C_{0\ Fer}$=100 mg/l et pour le cadmium $C_{0\ Cd}$=100 mg/l
- Volume de la solution V= 50 ml.
- Vitesse d'agitation : V= 250 tours/min

L'expérience mise sous vitesse d'agitation constante pendant téq 150 min du fer et téq 120 min pour le cadmium et avec une température constante (24° C).

☞ **Pour le fer :**

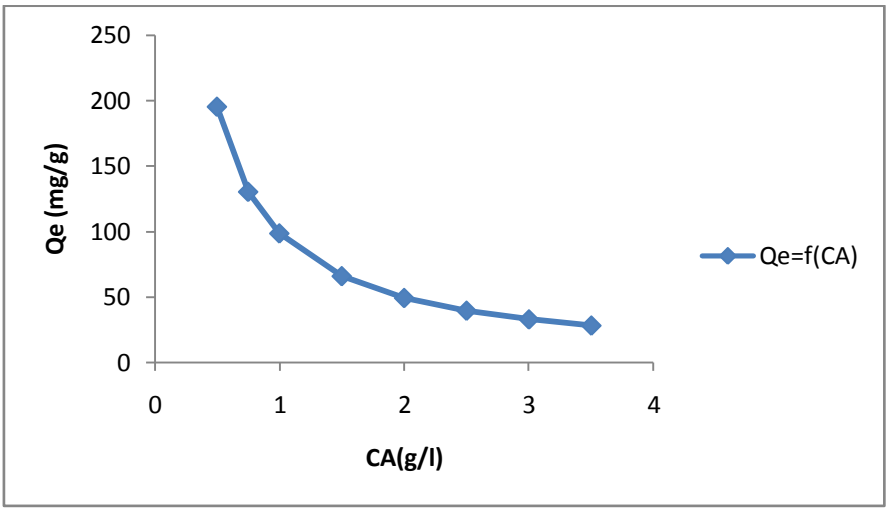


Figure V.7 : Quantité de la bentonite adsorbée du fer en fonction de la concentration d'adsorbant C_0 =100 mg/l ; téq=150min ; T=24° C

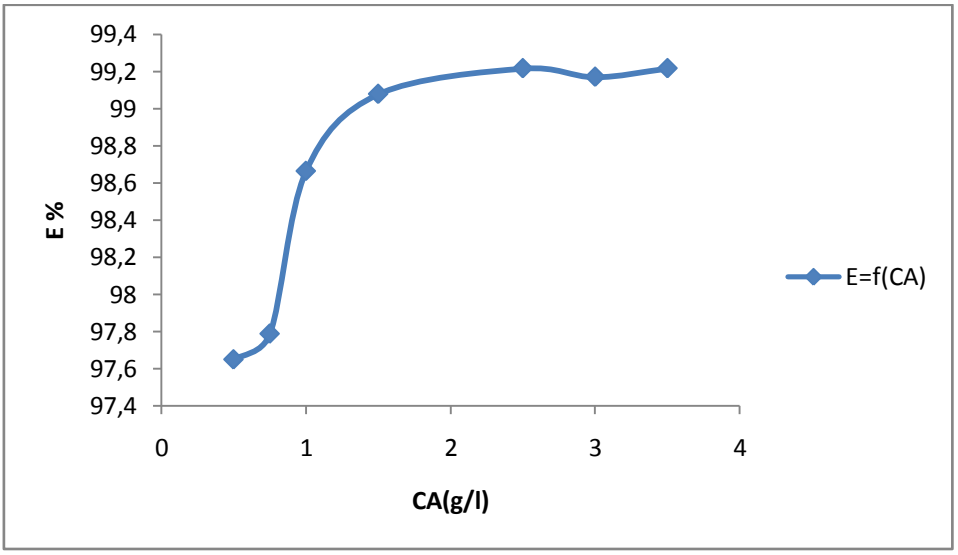


Figure V.8 : Evolution le taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le fer C_0 =100 mg/l ; téq=150min ; T=24° C.

A partir des figures (V.7 ; V.08) nous observons une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant, par contre une augmentation de taux d'élimination en fonction de la concentration jusqu'à valeur maximal 2,5(mg/l).

☞ **Pour le cadmium :**

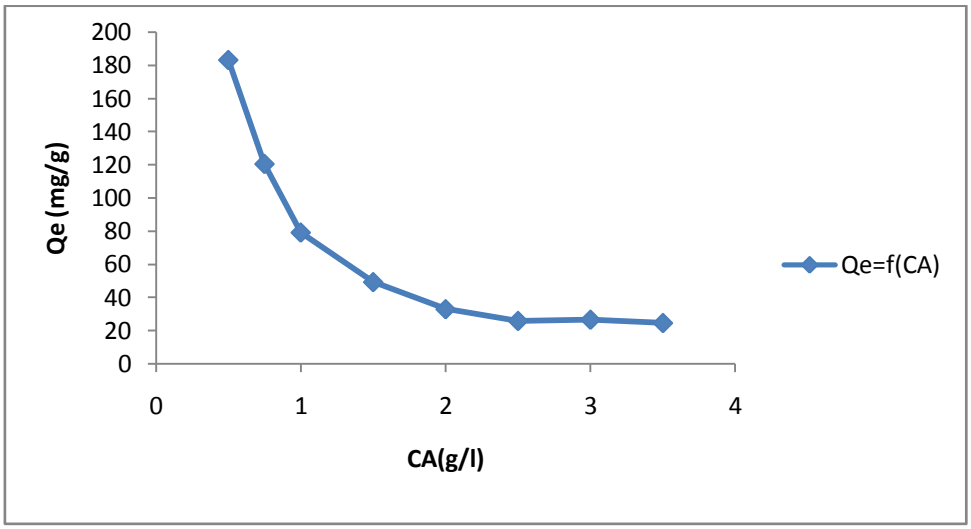


Figure V.09 : Quantité de la bentonite adsorbée du Cadmium en fonction de la concentration d'adsorbant C_0 =100 mg/l ; téq=120min ; T=24° C

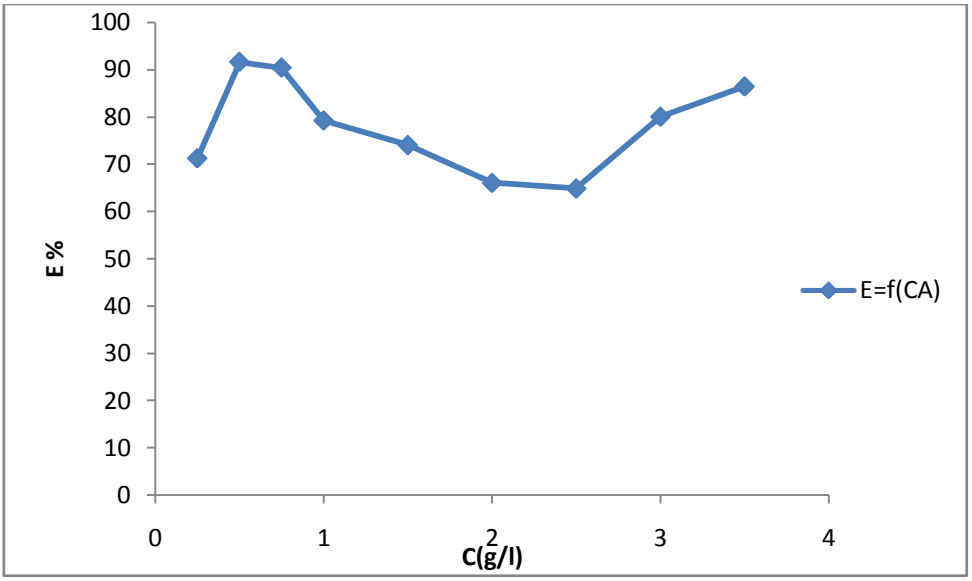


Figure V.10 : Evolution le taux d'élimination en fonction de la concentration d'adsorbant pour le cadmium C_0 =100 mg/l ; téq=120min ; T=24° C.

A partir les figures (V.09 ; V.10) nous observons une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant par contre une augmentation de taux d'élimination jusqu'à valeur maximal 0,5(mg/l).

V.3.2.4. Influence de la concentration initiale en métaux lourds

Les différentes concentrations utilisées a pour objet d'étudier l'effet de Ce paramètre sur l'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite, l'expérience a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration d'adsorbant pour le fer $C_{A\ Fer}$ =2,5g/l ; et pour le cadmium $C_{A\ Cd}$ = 0,5g/l.
- Concentration en métaux lourds C_0 = (25, 50, 100, 150, 200, 250, 300,350) mg/l pour le fer et le cadmium.
- Volume de la solution V= 50 ml.
- Vitesse d'agitation : V= 250 tours/min

L'expérience mise sous vitesse d'agitation constante pendant téq150 min du fer et téq 120 min pour le cadmium et avec une température constante (24° C).

☞ **Pour le fer :**

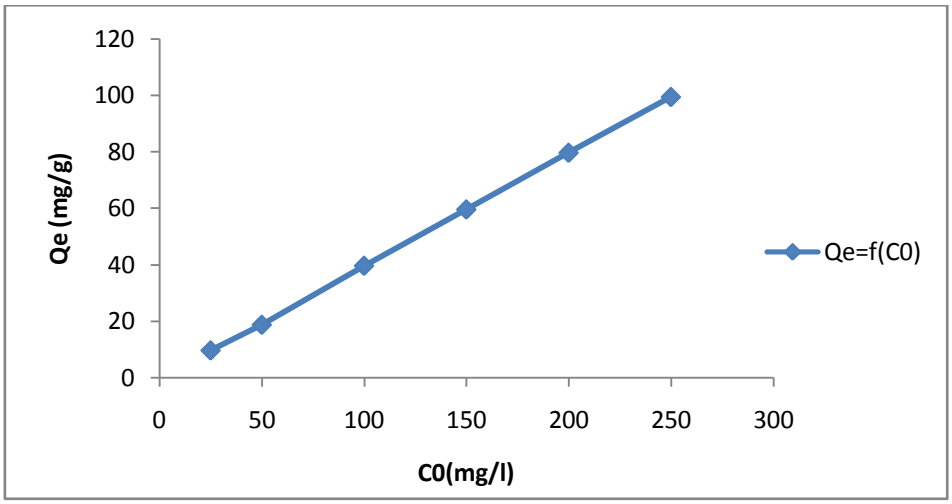


Figure V.11 : Quantité de la bentonite adsorbée du fer en fonction de la concentration initiale en métaux lourds C_A =2,5g/l ; T=24°C.

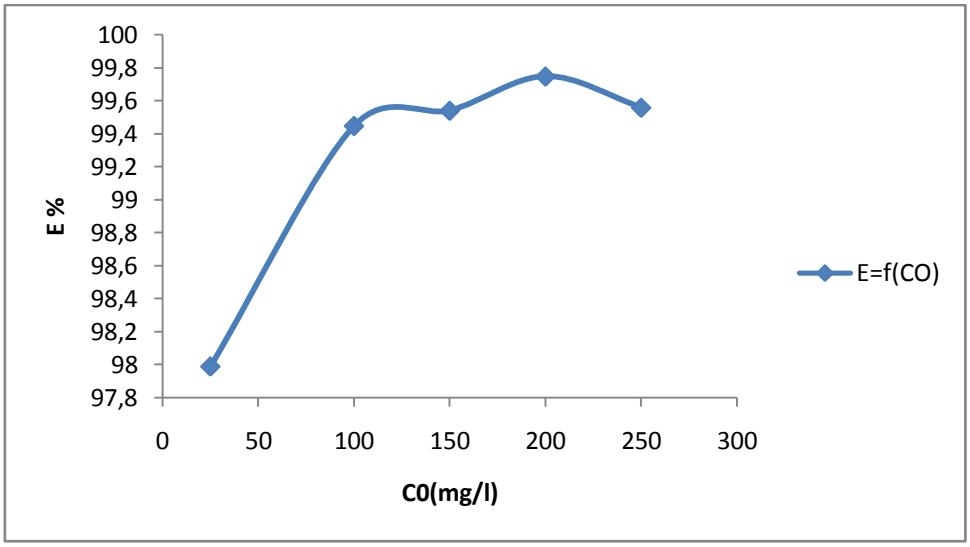


Figure V.12 : Evolution le taux d'élimination du fer en fonction de la concentration initiale en métaux lourds C_A=2,5g/l ; T=24°C.

A partir des **figures (V.11 ; V.12),** Nous pouvons déduire que la quantité adsorbée influx positivement sur la concentration initiale du fer, de plus un maximum de taux d'élimination est remarqué pour une concentration du fer correspond à 200(mg/l).

☞ **Pour le cadmium**

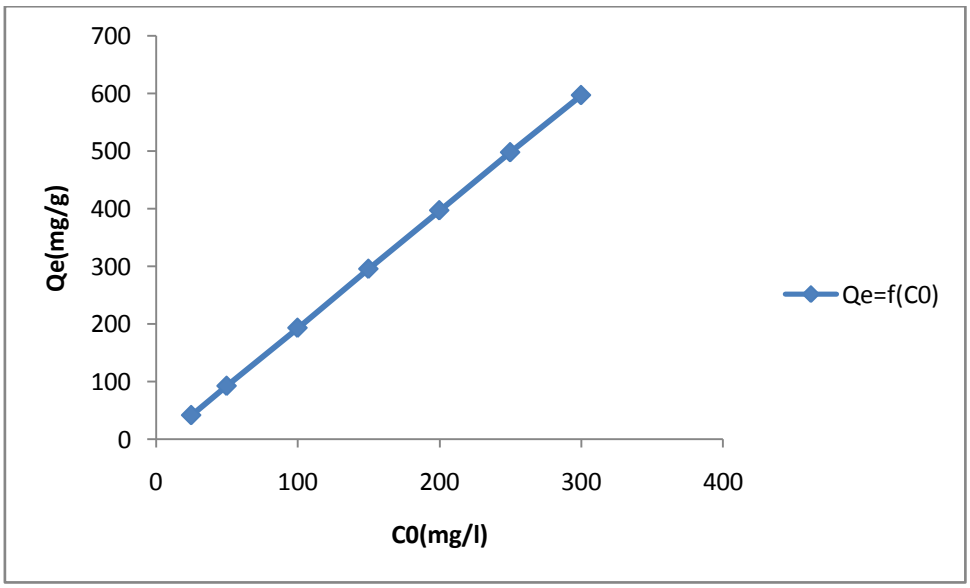


Figure V.13 : Quantité de la bentonite adsorbée du cadmium en fonction de la concentration initiale en métaux lourds C_A=0,5g/l ; T=24°C.

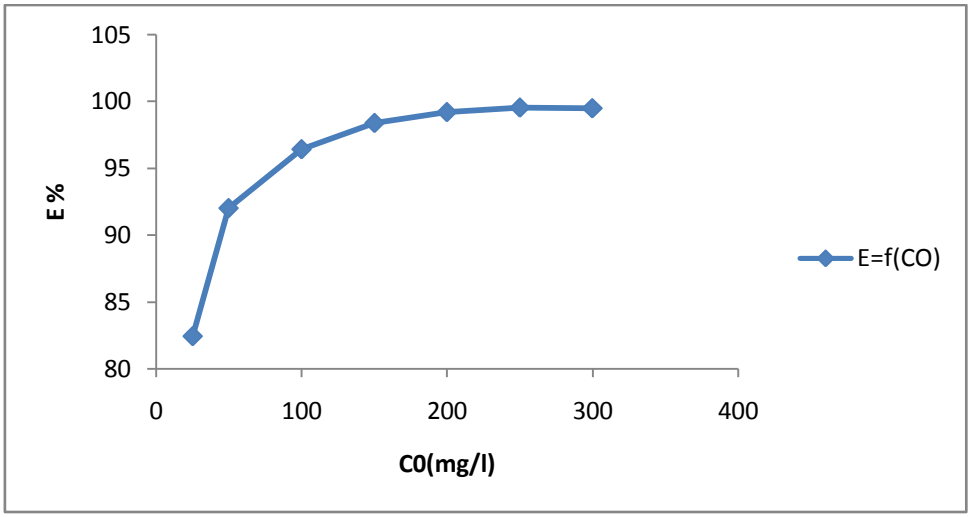


Figure V.14 : Evolution le taux d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale en métaux lourds C_A=0,5g/l ; T=24°C.

A partir les **figures (V.13 ; V.14)** Nous remarquons de même une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale du cadmium, ainsi qu'un taux d'élimination maximal qui correspond à la concentration initiale 250(mg/l).

V.3.2.5. Influence de température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences on a été réalisées à différente température (10,24, 35,45 et 55°C) Avec :

- Concentration d'adsorbant pour le fer $C_{A\ Fer}$=2,5g/l et pour le cadmium $C_{A\ Cd}$ = 0,5 g/l.
- Concentration en métaux lourds C_{0Fe}=200mg/l, C_{0Cd}=250mg/l.
- Volume de la solution V= 250 ml.
- Vitesse d'agitation : V= 250 tours/min.
- Le temps d'équilibre=150 min pour le fer et 120 min pour le cadmium.

➢ **Effet de température pour le fer :**

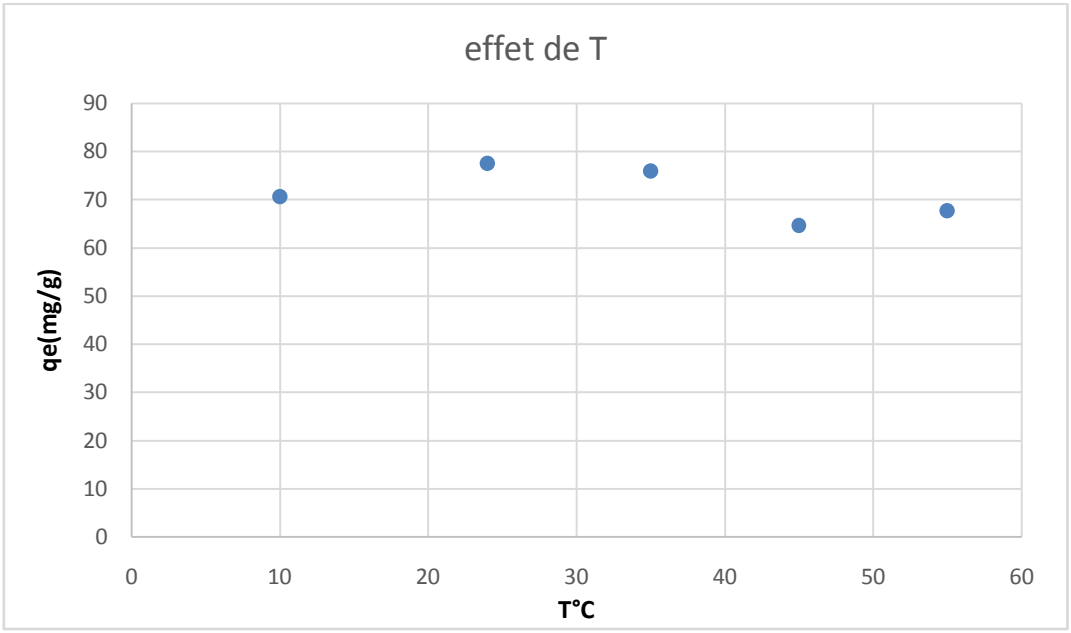


Figure V.15 : Influence de la température sur l'adsorption du fer $C_{A\ Fer}$=2,5g/l ; C_{0Fe}=200mg/l ; T=24°C.

La courbe représentée sur la figure (V.15), montre que l'augmentation de la température n'a pas une grande influence sur la quantité adsorbée du Fer, mais nous remarquons qu'un maximum d'adsorption aura lieu à la température ambiante (24 C°).

➢ **Effet de température pour le cadmium :**

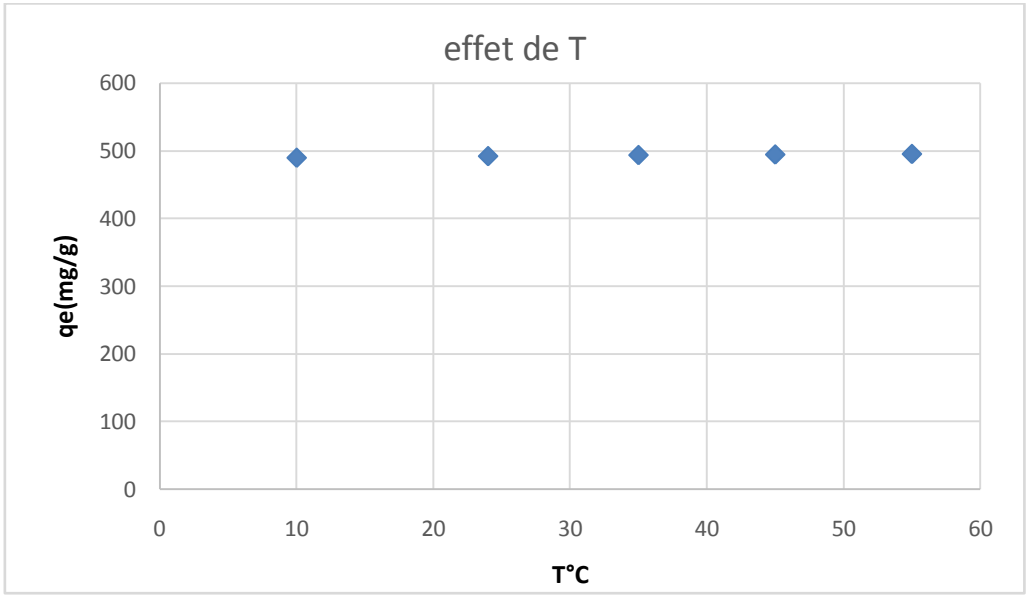


Figure V.16 : Influence de la température sur l'adsorption du cadmium $C_{A\ Cd}$ = 0,5 g/l ; C_{0Cd}=250mg/l ;T=24°C.

La figure (V.16), qui représente la quantité adsorbé du cadmium en fonction de la température montre que cette dernière n'a aucune influence.

Nous pouvons conclure, que la température ambiante est optimale pour favoriser l'adsorption du fer et du cadmium sur la bentonite.

V.3.2.6. Isotherme d'absorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant– adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration, et les isothermes d'adsorption sont représentées la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètre d'adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorptions du fer et cadmium sont représentés dans les **figures (V-17 ; V-18).**

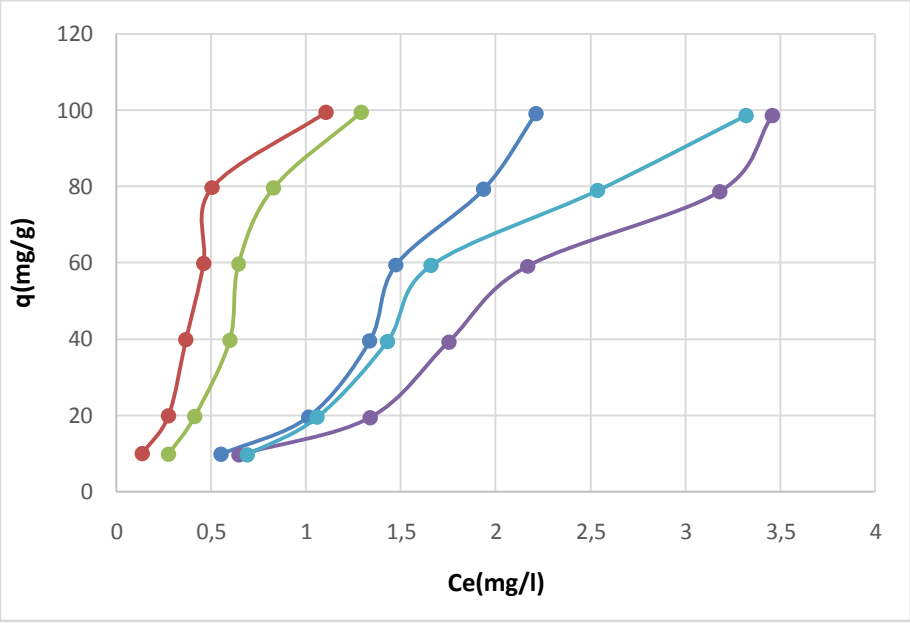


Figure V.17 : Isotherme d'adsorption du fer.

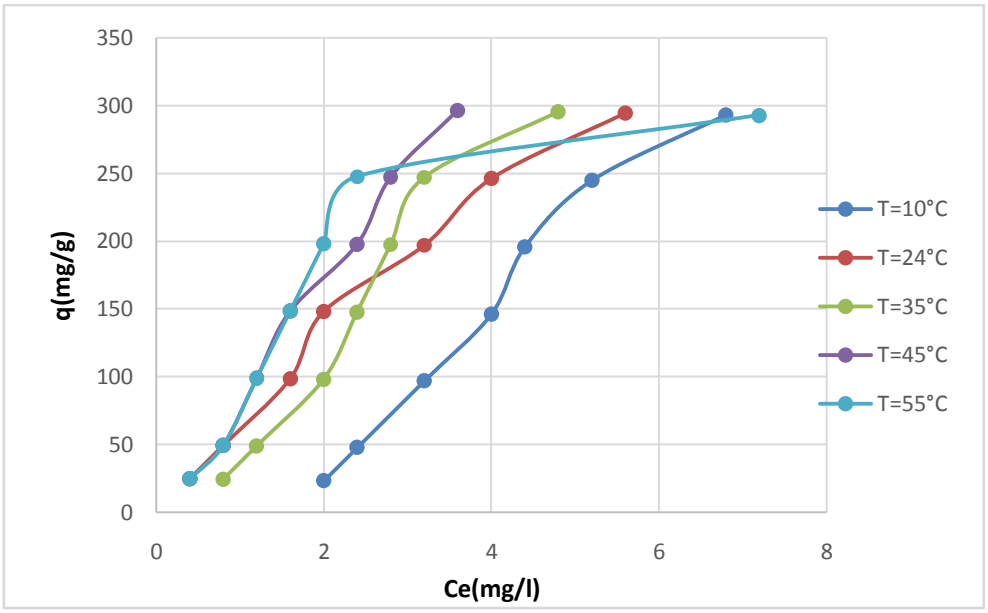


Figure V.18 : Isotherme d'adsorption du cadmium.

Les isothermes d'adsorption du fer et du cadmium y montrent que la quantité adsorbée est quasiment nulle à faible concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée augmente rapidement.

De façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** et la classe **H** selon la classification de Giles.

Ce type isothermes **(S)** résulte de l'adsorption coopérative, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et l'isotherme de classe (**H**) est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

De plus, les résultats obtenus, pour les deux métaux montrent clairement que le cadmium est mieux adsorbé que le fer.

V.3.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption à la température ambiante

Les essais de modélisation des isothermes de l'adsorption de l'effet de la concentration initiale du fer et du cadimium par les deux modèles, Langmuir et Freundlich qui ont été réalisés avec la forme linéaire de chaque modèle l'équation (II-6) et (II-13) dont les résultats sont représentés sur la figure (V.19, 20).

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est : Ce/qe = f (Ce) et la modélisation des isothermes d'adsorption du fer et du cadmium à température T= 24°C selon le modèle de Langmuir sont montrée sur les figures suivantes :

☞ **Pour le fer**

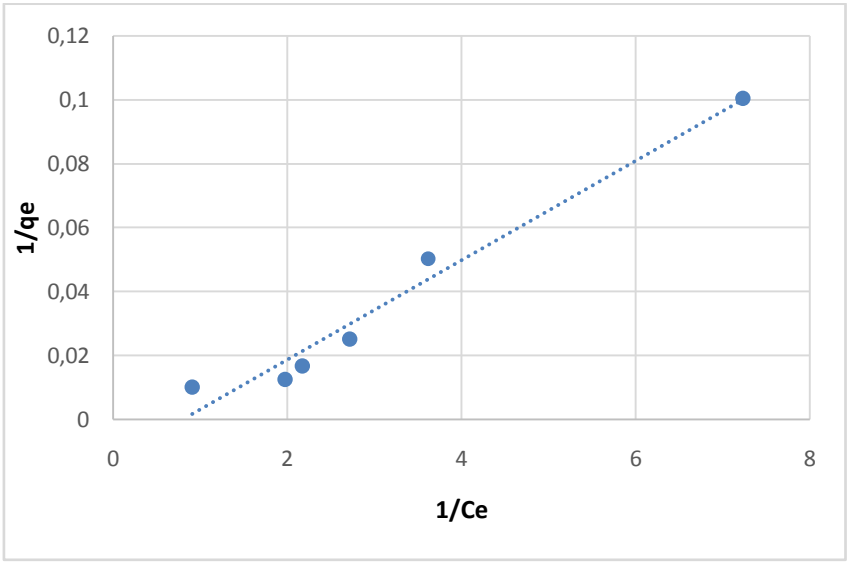


Figure V.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à température T= 24°C selon le modèle de Langmuir.

La figure V.19 montre la linéarisation des isothermes d'adsorption expérimentales; cette linéarisation a été obtenue par application de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir.

☞ **Pour le cadmium**

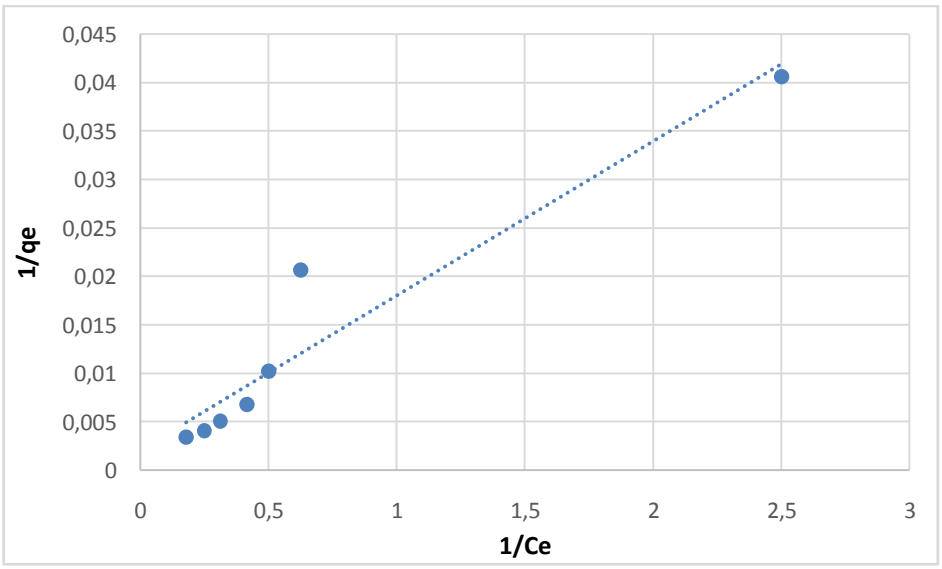


Figure V.20: Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T= 24°C selon le modèle de Langmuir.

A partir de la figure V.20 on peut dire que La linéarisation des isothermes d'adsorption du cadmium par la bentonite est satisfaisante.

Le tableau V.6 porté le model Langmuir appliquons pour l'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite et les paramètres corresponds, de coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de b (constante de Langmuir) et qm (capacité maximale d'adsorption).

Tableau V.6 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du fer du cadmium par la bentonite à température ambiante T = 24°C.

	b (l/mg)	**qm (mg/g)**	**R^2**
Le fer	0,79	83,33	0,969
Le cadmium	0,133	500	0,918

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous déduisons que le modèle de Langmuir peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite dans le domaine des concentrations étudié et les valeurs de qm confirment l'affinité d'adsorption de cadmium sur la bentonite.

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich et systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : Ln (qe) = f (Ln Ce) les résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du fer et du cadmium par la bentonite selon le modèle de Freundlich sont montrés sur les Figures suivantes :

☞ **Pour le fer**

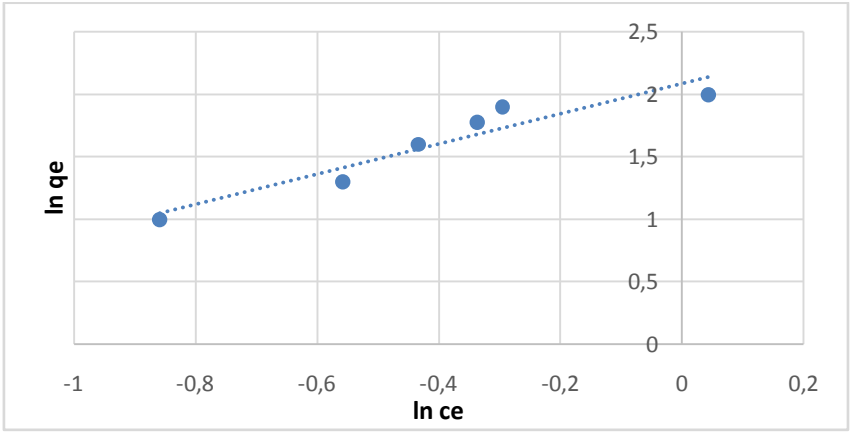


Figure V.21 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à température T= 24°C selon le modèle de Freundlich.

☞ **Pour le cadmium**

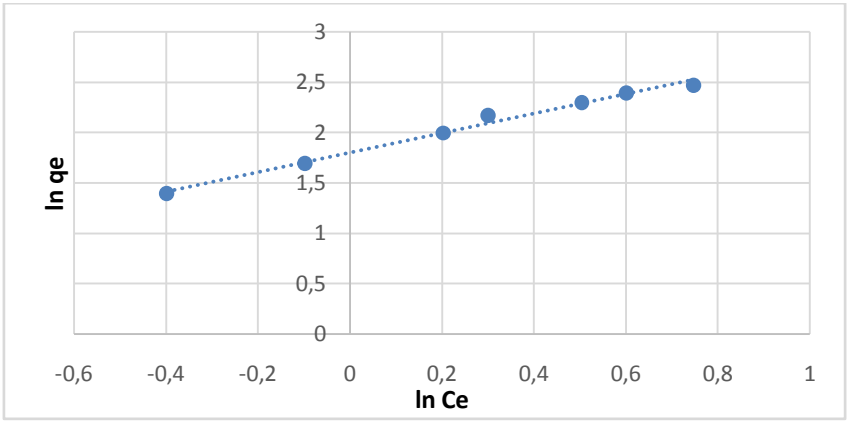


Figure V.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à température T= 24°C selon le modèle de Freundlich.

Les résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption du fer et du cadmium par la bentonite selon le modèle de Freundlich et les paramètres (les constantes de vitesse, les quantités maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R^2) sont montrés sur le tableau (V.7) à température ambiante T = 24°C.

Tableau V.7 : Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du fer et du cadmium à température ambiante T= 24°C.

	N_F	K_F	R^2
Le fer	0,825	8,060	0,896
Le cadmium	1,031	6.043	0,989

D'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite dans le domaine des concentrations étudié.

V.3.2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption aux autres températures

La modélisation des isothermes d'adsorption au températures(10 ;35 ; 45 ; 55) a été étudie de la même manière que celle représenté pour la température ambiante, les résultats trouvées sont détaillées en annexe (Annexe ii), le Tableau (V.8) nous permis de porter les modèles des isothermes de Freundlich et de Langmuir et paramètres caractérisant de chaque modèle.

Tableau V.8 : Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes températures

Model utilisé	T°	Fer			Cadmium		
Langmuir $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$		b (l/mg)	qm (mg/g)	R^2	b (l/mg)	qm (mg/g)	R^2
	10	0, 34	41,66	0,985	0,030	1000	0,895
	35	0,5	250	0,991	0,200	333,33	0,933
	45	0,054	500	0,956	0,032	1000	0,976
	55	0,023	100	0,942	0,062	1000	0,963
Model utilisé	T°	Fer			Cadmium		
Freundlich $\mathbf{Ln}\ q_e = \mathbf{ln}\ K_F + \frac{1}{n} \mathbf{Lnc_e}$		Kf	nf	R^2	Kf	nf	R^2
	10	4,030	0,572	0,97	3,218	0,629	0,924
	35	7,007	0,625	0,937	4,898	0,723	0,946
	45	3,397	0,710	0,971	6,436	0,853	0,987
	55	3,654	0,660	0,946	6,566	1,076	0,866

D'après les résultats du tableau (V. 8) ci-dessus qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est montré que l'adsorption du fer et cadmium sur la bentonite est représenté par l'isotherme de Langmuir, cela peut être expliqué par les grandes valeurs des facteurs de corrélation trouvé pour le modèle du Langmuir, par rapport au modèle de Freundlich. Donc nous pouvons conclure d'après la théorie de Langmuir que la nature de la surface de la bentonite est homogène.

V.4. Conclusion

Après les différentes expériences appliqué sur l'adsorption du fer et du cadmium par la bentonite nous permis de déterminer les concentrations optimales en absorbant et en métaux lourds pour avoir l'adsorption et la linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des (fer et cadmium) sur la bentonite et nous déduit que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentration étudiées.

Conclusion générale

CONCLUTION GENERALE

Cette présente étude a eu pour objectif, l'application des argiles naturelles dans l'adsorption de certains métaux lourds (fer et cd).

Les résultats de l'adsorption du fer et du cd sur la bentonitemontre que :

- ✓ Etude de spectrophotométrie IR confirme la présence de certaines bandes qui caractérise des laissons de la bentonite.
- ✓ Etude cinétique permis de déterminer le temps d'équilibre du fer et 150 minutes et le temps d'équilibre du cadmium et 120 minutes.
- ✓ Le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer descinétiques d'adsorption du fer et du cd sur l'argile.
- ✓ Et aussi la cinétique d'adsorption montre que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact, jusqu'à atteindre le temps d'équilibre.
- ✓ Influence de la concentration initiale en adsorbant du fer et 2,5(g/l) et du cadmium 0,5(g/l).
- ✓ Influence de la concentration initiale en métaux lourds du fer et (200mg/l) et du cadmium (250mg/l).
- ✓ Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur d'argiles nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une bentonite de type S et H.
- ✓ L'application des formes linéarités des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.
- ✓ Le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du fer et du cd sur la bentonite.

Enfin, nous insistons sur le fait que les résultats obtenus sont encourageants. Elle mérite d'être approfondie et étalée à d'autres espèces polluantes. Aussi, l'avenir il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour améliorer le rendement de ce type d'adsorbant et pour déterminer les conditions de sa mise en œuvre dans le cas de présence de deux métaux lourds dans le même compartiment.

Annexe

Courbe d'étalonnage pour le fer

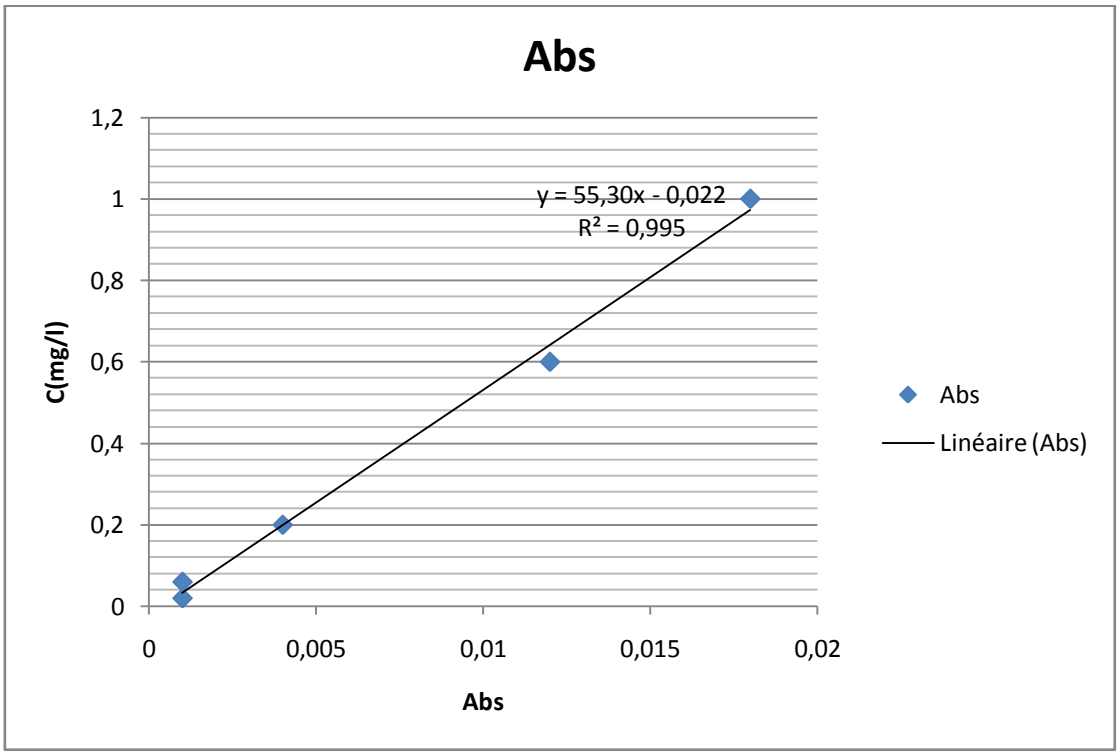


Figure 1 : courbe d'étalonnage pour le fer

Courbe d'étalonnage pour le cadmium

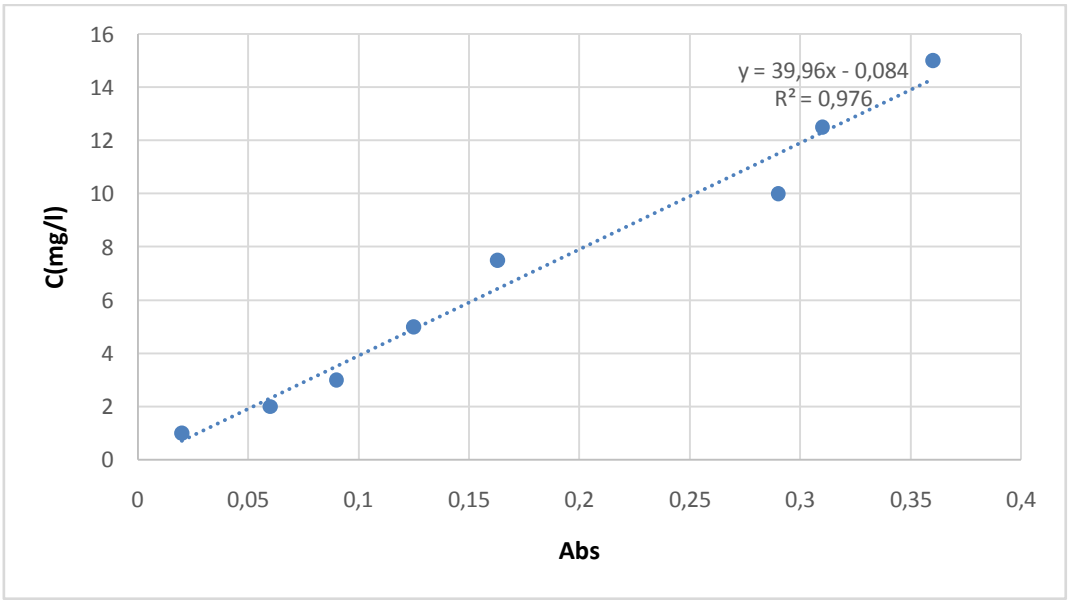


Figure 2 : courbe d'étalonnage pour le cadmium

❖ **Modélisation des isothermes d'adsorption**

☞ **Modèle de Langmuir** Pour le fer

T= 10°C

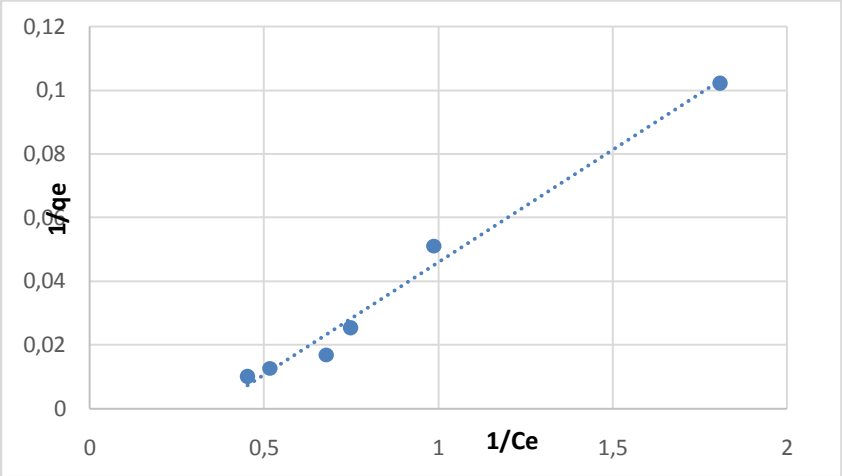


Figure 3 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 10°C selon le modèle de Langmuir.

T= 35°C

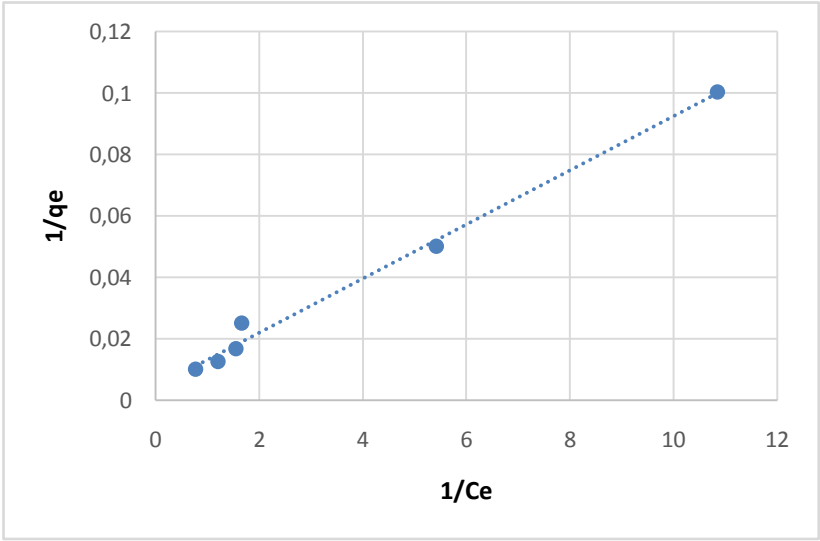


Figure 4 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 35°C selon le modèle de Langmuir.

T= 45°C

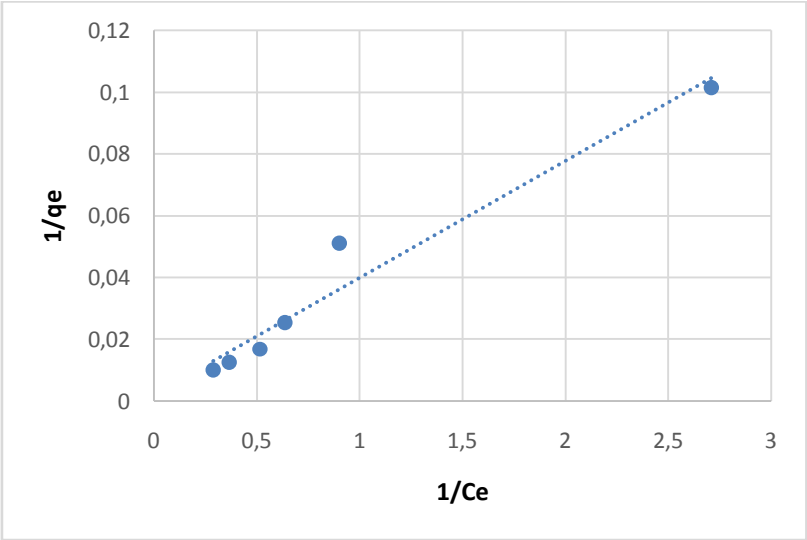


Figure 5 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 45°C selon le modèle de Langmuir.

T= 55°C

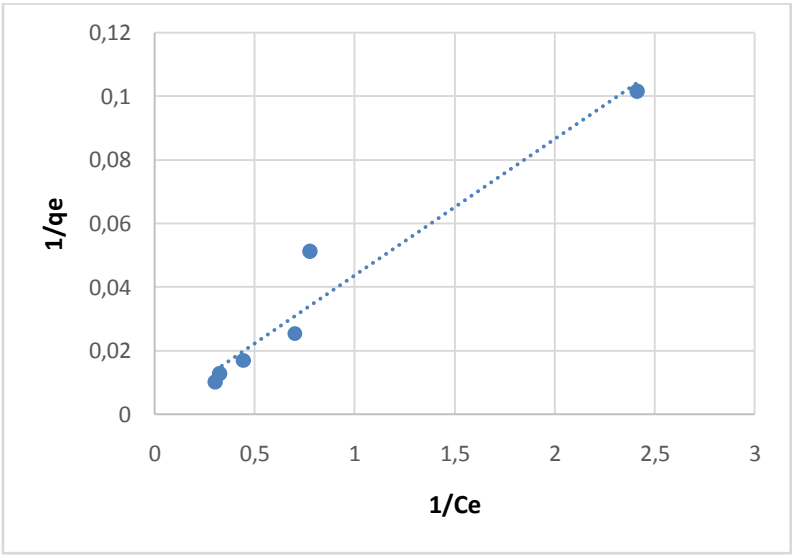


Figure 6 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 55°C selon le modèle de Langmuir.

☞ **Modèle de Freundlich** Pour le fer

T= 10°C

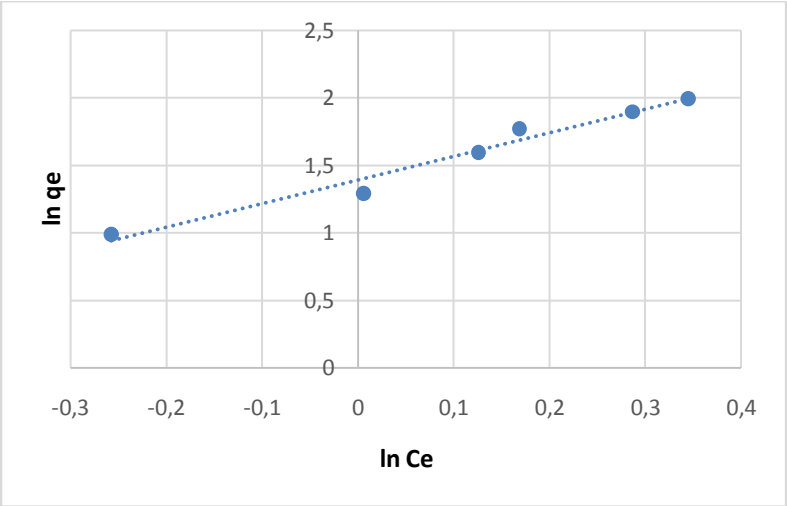


Figure 7 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 10°C selon le modèle de Freundlich.

T= 35°C

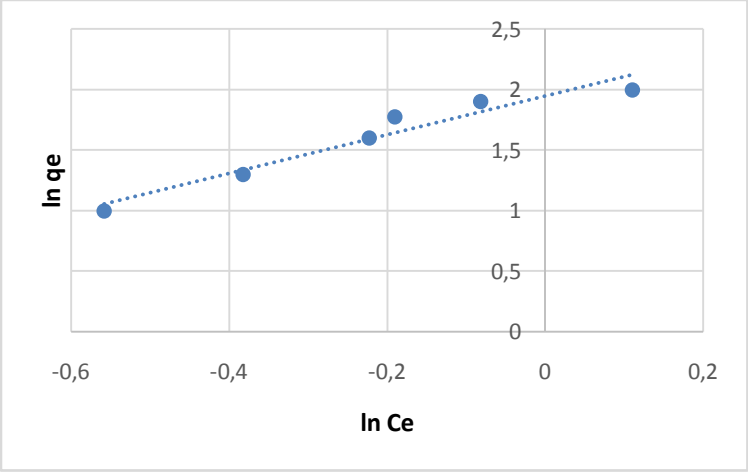


Figure 8 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 35°C selon le modèle de Freundlich.

T= 45°C

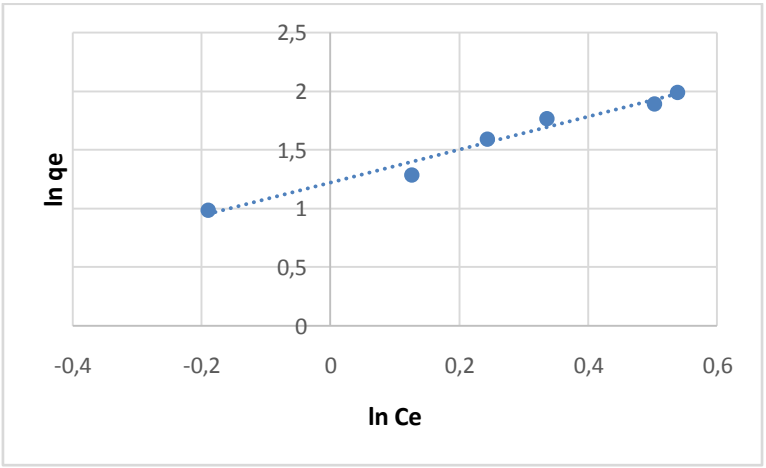


Figure 9 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 45°C selon le modèle de Freundlich.

T= 55°C

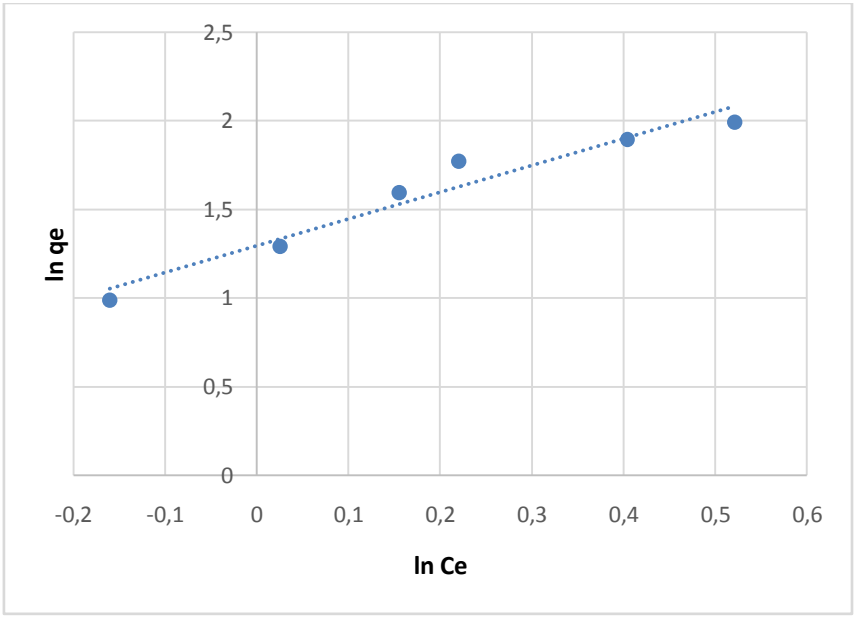


Figure 10 : Modélisation des isothermes d'adsorption du fer à Température T= 55°C selon le modèle de Freundlich.

❖ **Modélisation des isothermes d'adsorption**

☞ **Modèle de Langmuir** Pour le cadmium

T= 10°C

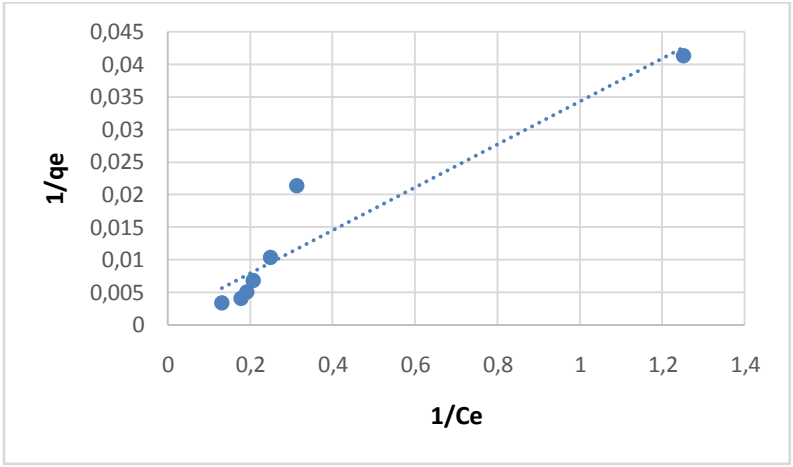


Figure 11 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 10°C selon le modèle de Langmuir.

T= 35°C

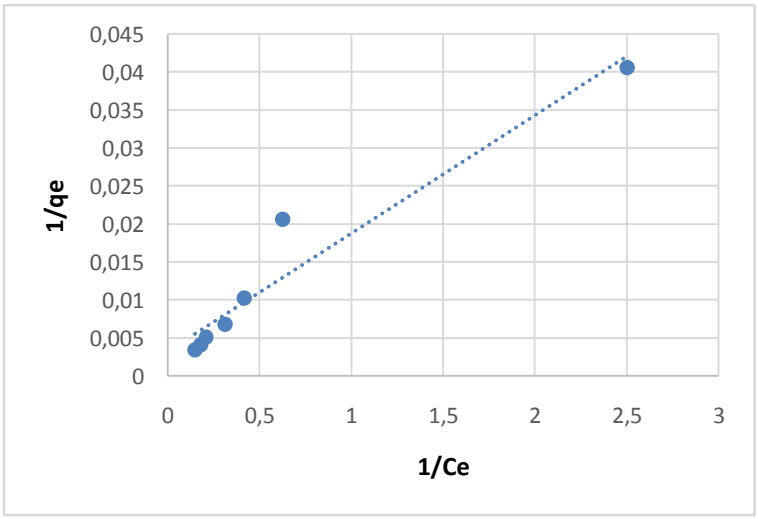


Figure 12 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 35°C selon le modèle de Langmuir.

T= 45°C

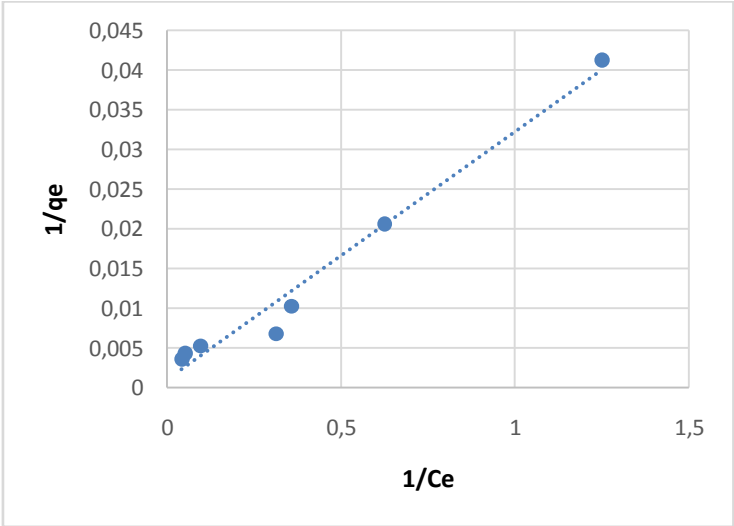


Figure 13 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 45°C selon le modèle de Langmuir.

T= 55°C

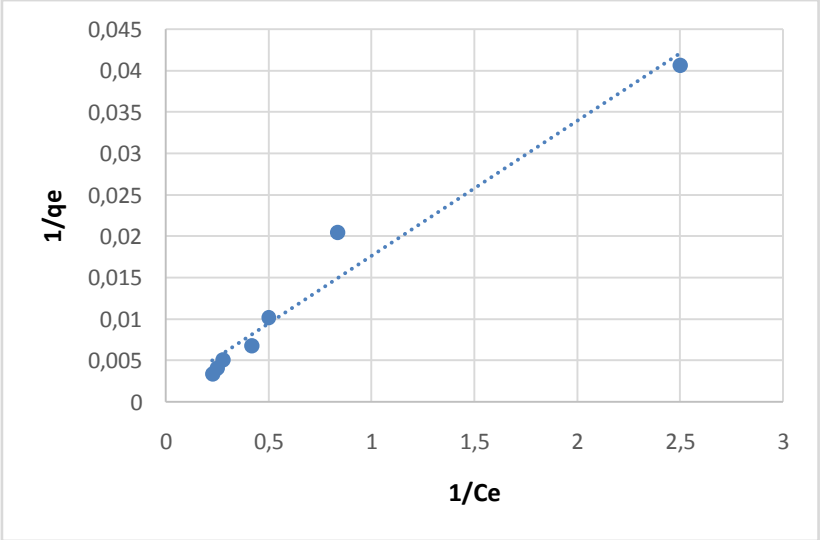


Figure 14 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 55°C selon le modèle de Langmuir.

☞ **Modèle de Freundlich Pour le cadmium**

T= 10°C

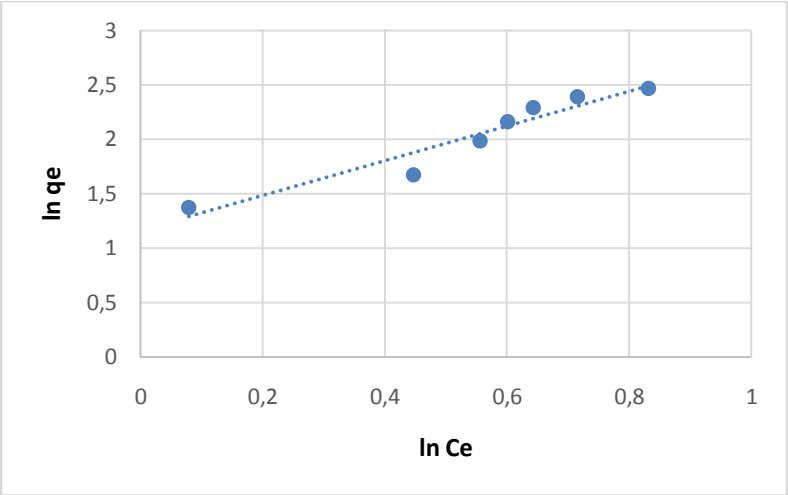


Figure 15 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 10°C selon le modèle de Freundlich.

T= 35°C

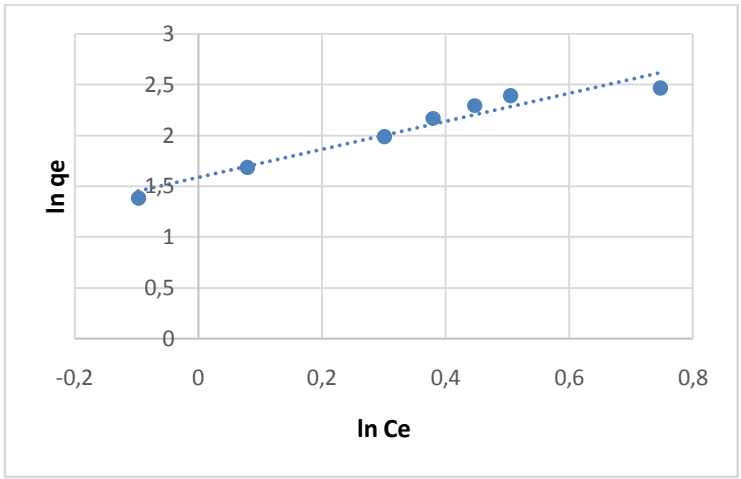


Figure 16 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 35°C selon le modèle de Freundlich.

T= 45°C

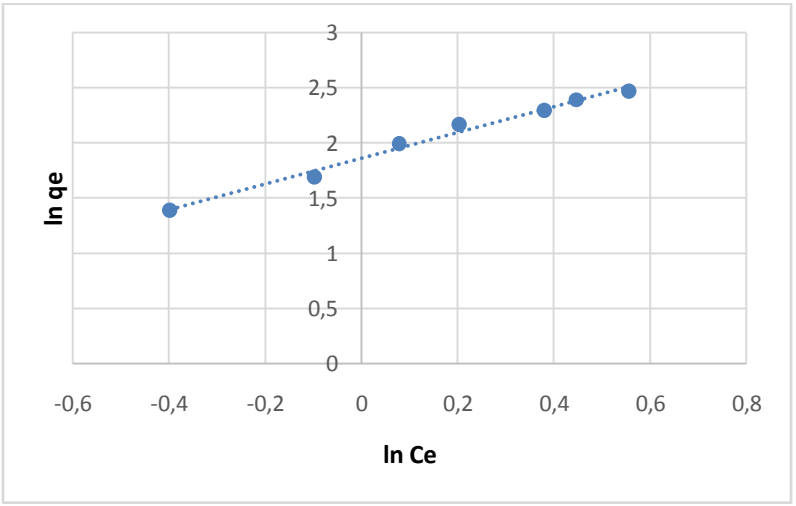


Figure 17 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 45°C selon le modèle de Freundlich.

T= 55°C

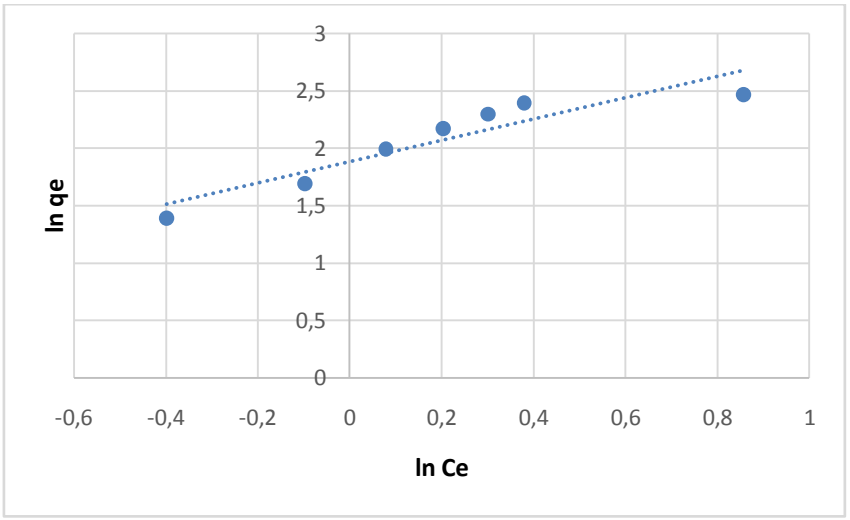


Figure 18 : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium à Température T= 55°C selon le modèle de Freundlich.