

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



*Université Abbes Laghrour Khenchela*

*Faculté des sciences et technologies*

*Département de sciences de la matière*



## Mémoire

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Option : Chimie analytique et environnement*

## Thème

# Elimination des Métaux Lourds des Eaux par Adsorption sur Argile

**Présenté par:**

HANACHI Radhwan

HANI Aimen abderahim

**Dirigé par:**

Dr. HEZIL Naouel

**Membres de jurys**

ALLOUCHE Fatima

MCB

Université Abbes Laghrour Khenchela

HAMMADI Fouzia

MAA

Université Abbes Laghrour Khenchela

Promotion : 2019/2020

# Remerciement

NOUS TENONS À EXPRIMER NOS REMERCIEMENTS LES PLUS  
SINCÈRES ENVERS NOTRE PROMOTRICE

**DR. HEZIL NAOUEL**

QUI N'À PAS CESSÉ DE NOUS ORIENTER ET DE NOUS AIDER  
PAR NOUS FOURNIR LES CONNAISSANCES ET L'EXPÉRIENCE  
REQUISE.

NOUS TENONS À REMERCIER AUSSI LES MEMBRES DU JURY  
QUI ONT ACCEPTÉ DE JUGER CE TRAVAIL.

EN FIN NOUS PRÉSENTONS TOUS NOS RESPECTS À TOUS  
L'ENSEMBLE DES ENSEIGNANTS DE LA FACULTÉ DES  
SCIENCES DE LA MATIÈRE.

DÉDICACE À

NOS CHERS PARENTS

NOS CHERS FRÈRES

NOS CHERS AMIS

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية الصلصال (مونتوريلونيت، عين ميمون، خنشلة) على تثبيت بعض المعادن الثقيلة كالسيوم والزنك والتخلص منها. حيث قمنا بتقنية التثبيت على هذا الأخير الذي اثبت فعاليته على إزالة المعادن الثقيلة. تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها (درجة الحرارة، درجة الحموضة وكمية الممتص). واختتمنا دراستنا بنماذج Langmuir et Freundlich. أظهرت هذه النتائج المحصل عليها مخبريا ان الصلصال له القدرة على معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة

**الكلمات المفتاحية:** الإدمصاص، صلصال، كروم، زنك.

## Résumé

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention des argiles (montmorillonite, Ain Mimoun, Khenchela) des métaux lourds par des procédés de dépollution (adsorption) et leurs éliminations. Parmi ces techniques utilisées, l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination des métaux lourds étudiés à savoir le chrome et le zinc par argile Ain Mimoun, Khenchela. Cependant ses performances dépendent de certains facteurs (température, pH et la quantité d'adsorbant).

Notre travail est clôturé par les modélisations Langmuir et Freundlich. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

**Mots clés :** Adsorption, argile, chrome, zinc.

## Abstract

The objective of this study is to examine the retention powers of clays (montmorillonite, Ain Mimoun, Khenchela) of heavy metals by depollution processes (adsorption) and their elimination. Among these techniques used, adsorption has shown a practical interest for the removal of the heavy metals studied, namely chromium and zinc, by clay Ain Mimoun, Khenchela. However, its performance depends on certain factors (temperature, pH and the amount of adsorbent). Our work ends with the Langmuir and Freundlich models. The results obtained showed the practical benefit of using clays in the field of decontaminating water contaminated by metalliferous pollutants

**Keywords :** adsorption, clay, chromium, zinc

## Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Introduction générale .....	1

### Chapitre I : Les Argiles

I.1 Généralités sur les argiles .....	2
I.2 Morphologie des argiles .....	2
I.3 Minéralogie et classification des argiles .....	3
I.3.1 Minéraux argileux T-O ou 1/1 .....	4
I.3.2 Minéraux argileux T-O-T ou 2/1 .....	5
I.4 Structure cristalline du feuillet élémentaire .....	7
I.5 Charge des surfaces argileuses .....	7
• La charge permanente.....	7
• La charge variable .....	7
• Capacité d'échange cationique .....	7

### Chapitre II : Généralités sur les métaux lourds

II.1 Définition.....	9
II.2 Classification des métaux lourds.....	9
II.2.1 Les métaux essentiels.....	9
II.2.2 Les métaux toxiques.....	9

II. 3 Origine des métaux lourds.....	9
II .3.1 Sources naturelles.....	10
a) Les gisements de métaux lourds.....	10
b) Le passage du minerai au contaminant .....	10
II .3.2 Sources anthropiques .....	10
II .4 le Zinc (Zn) .....	11
II .4.1 Définition .....	11
II .4.2 Utilisation du Zinc .....	11
II .4.3 Toxicité du Zinc .....	11
II .5 le Chrome .....	12
II .5.1 Introduction .....	12
II .5.2 Origines et sources du chrome dans l'environnement .....	12
II .5.2.1 Les sources naturelles .....	12
II .5.2.2 Les sources industrielles .....	13
II .5.3 Toxicité du chrome .....	14
II .5.3.1 Historique .....	14
II .5.3.2 Doses létales .....	14
II .6 Effets des métaux lourds et critères de qualités des eaux .....	15

### **Chapitre III : L'adsorption**

III.1 Phénomène d'adsorption .....	16
III.1.1 Généralités .....	16
III.1.2 Adsorption préférentielle ou sélective .....	16

III.1.3 Adsorption absolue .....	16
III.1.4 Les principaux facteurs influant sur l'adsorption .....	16
III.1.4.1 Surface spécifique .....	16
III.1.4.2 pH .....	17
III.1.4.3 Nature de l'adsorbat .....	17
III.1.4.4 Polarité .....	17
III.1.4.5 Température .....	17
III.1.4.6 Nature de l'adsorbant .....	17
III.1.4.7 Nature du solvant .....	17
III.1.4.8 Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption .....	17
III.1.4.9 Vitesse d'adsorption .....	18
III.2 Caractéristiques de l'adsorption .....	18
III.2.1 Adsorption physique .....	18
III.2.2 Adsorption chimique .....	19
III.3 Théories de l'adsorption .....	19
III.3.1 Isotherme de Langmuir .....	19
III.3.2 Isotherme de Freundlich.....	20
III.3.3 Isotherme de BET .....	21
III.4 Isothermes d'adsorption .....	22
III.6 Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide.....	24
III.6.1 Phénomène d'adsorption .....	24

## Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1 Préparation de l'échantillon .....	25
IV.1.1 Origine de l'argile .....	25
IV.1.2 Caractérisation de l'argile par FTIR .....	25
IV.1.2.1 Spectroscopie IR pour argile brute .....	25
IV.2. Adsorption des métaux lourds sur argile .....	26
IV.2.1 Solutions préparées .....	26
IV.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	26
IV.2.3 Isotherme d'adsorption .....	28
IV.3 Effet de pH.....	30
IV.4 Linéarisation des isothermes d'adsorption .....	32
IV.5 Modélisation de Langmuir.....	32
IV.6 Modélisation de Freundlich .....	34
IV.7 Résultats et discussion .....	34
Conclusion .....	37
Références bibliographiques .....	38

## Liste des Abréviations

CEC : Capacité d'échange cationique

meq: milliéquivalent

BET : Brunaur- Emmet et Teller

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

CL50 : concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné

Cad : c'est-à-dire

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IR : infrarouge

## Liste des figures :

### *Chapitre I*

---

Figure I .1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile.....	3
Figure I .2 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.....	4
Figure I .3 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. (ex. kaolinite, $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ).....	5
Figure I .4 : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.....	6

### *Chapitre III*

---

Figure III .1 : différents types d'isothermes d'adsorption.....	22
---	----

### *Chapitre IV*

---

Figure IV.1 : spectre IR de montmorillonite.....	25
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de Cr(III).....	27
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de Zn(II).....	27
Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption de Zinc sur Montmorillonite à 298 K.....	29
Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption de Chrome trivalent sur Montmorillonite à 298 K.....	30
Figure IV.6 : Effet du pH sur l'adsorption des cations, $Zn^{2+}$ et $Cr^{3+}$ sur montmorillonite à 298K et une concentration de $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	32
Figure IV.7 : Modélisation de Langmuir de l'adsorption de $Zn^{2+}$ à $25^\circ\text{C}$ .....	33
Figure IV.8 : Modélisation de Langmuir de l'adsorption de $Cr^{3+}$ à $25^\circ\text{C}$ .....	34
Figure IV.9 : Modélisation de Freundlich à $25^\circ\text{C}$ de l'adsorption de $Zn^{2+}$ .....	35
Figure IV.10 : Modélisation de Freundlich à $25^\circ\text{C}$ de l'adsorption de $Cr^{3+}$ .....	36

## Liste des tableaux :

### *Chapitre I*

---

Tableau I.1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....8

### *Chapitre IV*

---

Tableau IV.1 : tableau représenter les espèces existantes au variation de Ph.....31

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes selon Langmuir, Freundlich pour l'adsorption  
de  $Zn^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  .....36

# Introduction

## ***Introduction générale***

L'eau est l'élément indispensable à tous les processus socioéconomiques, 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.

Les métaux présents dans les eaux usées ne se dégradent pas naturellement. Même à faible teneur, ils sont toxiques pour la faune aquatique.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. 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 ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle de type argile (Montmorillonite) dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Ce mémoire s'organise ainsi en quatre chapitres, décrits comme suit:

- **chapitre I** : généralités sur les argiles, minéralogie et classification des argiles etc...
- **chapitre II** : généralités sur les métaux lourds
- **chapitre III** : Phénomène d'adsorption
- **chapitre IV** : partie expérimentale

# Chapitre I :

# Les Argiles

## I.1. Généralités sur les argiles

Il n'existe pas de définition unique du terme " argile ". Le mot " argile " englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas.

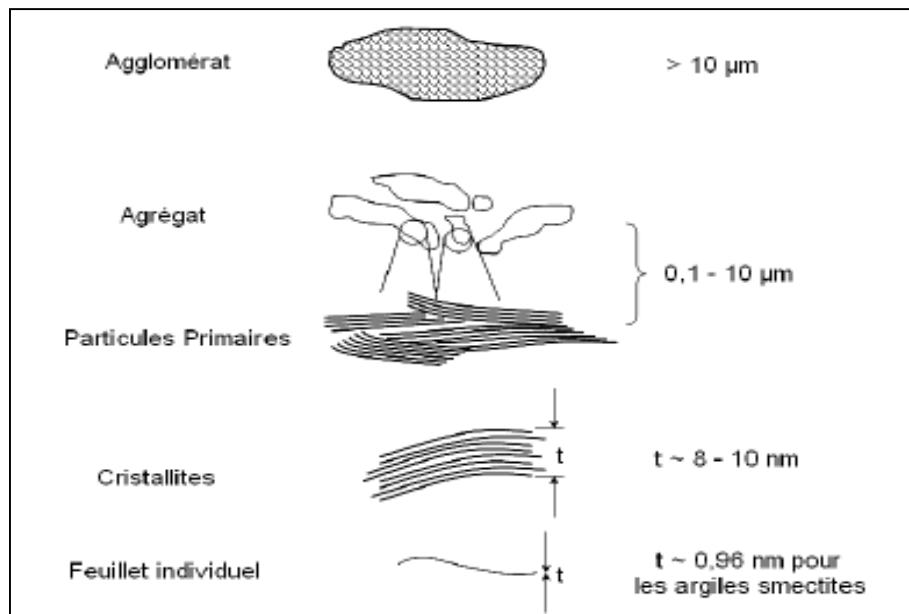
Généralement, les minéraux argileux sont des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [Grim, 1953]. Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets.

A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [Ben Rhacim, 1999]. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [Caillère et al, 1982 ; Egloffstein, 2001].

## I.2.Morphologie des argiles

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement  $< 4\mu\text{m}$ ) [Vaia et al, 1995]. Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "agrégat" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "particules primaires". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en "cristallites" ou "tactoïdes". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur  $\leq 1$  nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. Nous présenterons un peu plus de détails dans le paragraphe suivant. La figure.1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile.



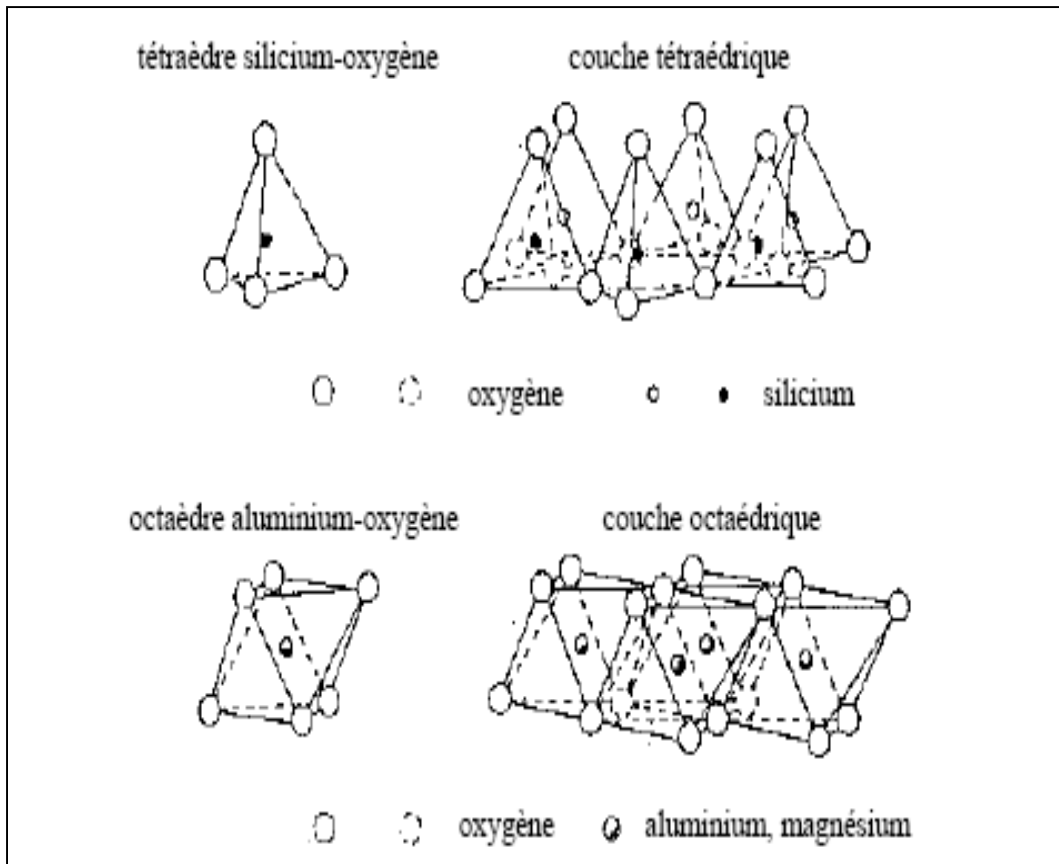
**Figure I.1** : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile [Vaia et al, 1995].

### I.3. Minéralogie et classification des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique.
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

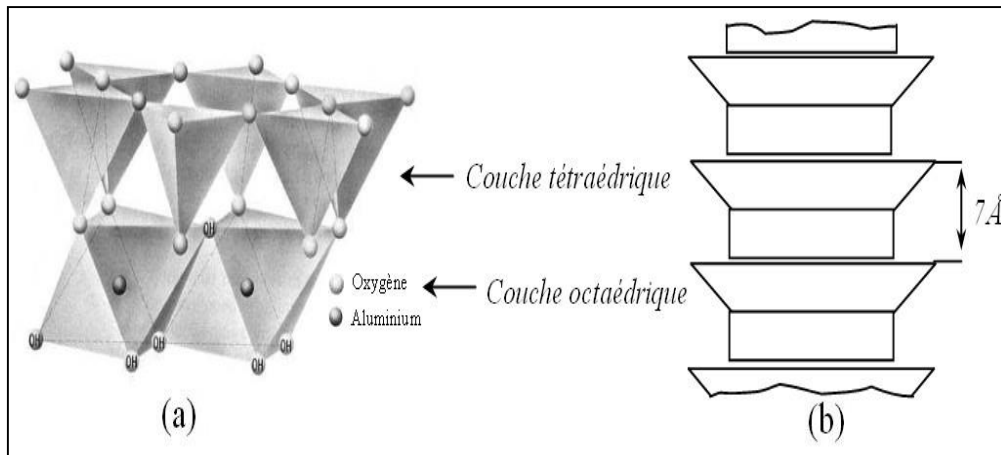


**Figure I.2 :** Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

### I.3.1. Minéraux argileux T-O ou 1/1

Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH<sup>-</sup> de la couche octaédrique (Figure.3).

Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O<sup>-</sup> présents sur la surface supérieure et les atomes H<sup>+</sup> de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. La structure cristallographique des minéraux argileux T-O est présentée à la figure.3. A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre accessible entre les feuillets.



**Figure I .3** : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O.

(ex. kaolinite,  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ) [Moore et al, 1997]

Dans ce groupement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Typiquement, une cristallite de kaolinite sera constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns.

### I.3.2. Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première (Figure.4). Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques, comme par exemple le mica (moscovite), le talc, etc. Naturellement, les argiles T-O-T peuvent se trouver dans trois situations différentes :

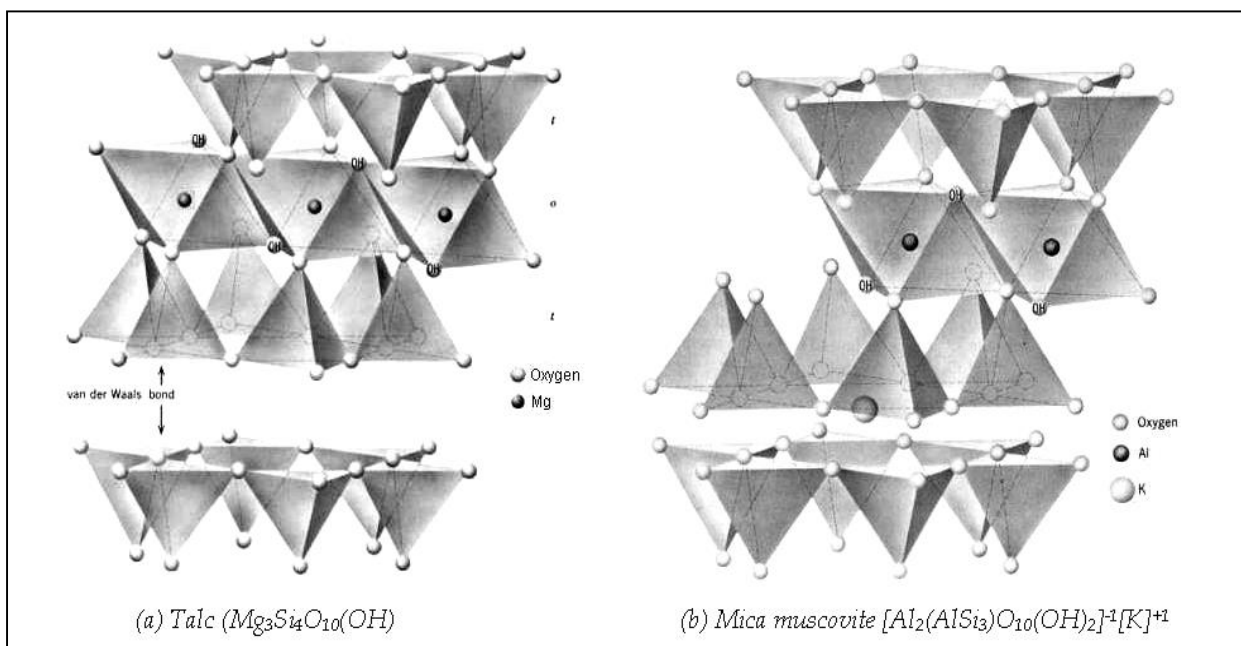
- (1) pas de substitution isomorphe,
- (2) substitutions octaédriques
- (3) substitutions tétraédriques.

Dans la première situation (Figure .4a), comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par  $\text{Mg}^{3+}$  (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface, les feuillets sont alors électriquement neutres et

présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica (Figure.4b), terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques un ion  $Si^{4+}$  sur quatre est remplacé par un ion  $Al^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par l'introduction d'ions potassium  $K^+$ , qu'on appelle alors cation compensateur.

L'espace créé entre les feuillets est occupé par la présence de  $K^+$  induit un lien fort entre les feuillets (force électrostatique). Ceci traduit, comme pour la kaolinite et le talc, une grande stabilité de l'empilement des feuillets vis-à-vis de l'eau.



**Figure I .4 :** Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [Moore et al, 1997].

#### **I.4. Structure cristalline du feuillet élémentaire**

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les siliciums  $\text{Si}^{4+}$  sont partiellement substitués par des aluminiums  $\text{Al}^{3+}$  et les aluminiums  $\text{Al}^{3+}$  par des magnésiums  $\text{Mg}^{2+}$ .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

#### **I.5. Charge des surfaces argileuses**

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes:

➤ ***La charge permanente***

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ .

➤ ***La charge variable***

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. [Lertwimolnun, 2006]

➤ ***Capacité d'échange cationique***

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ).

En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la  $Na^+$ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau (1) donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [Caillère, 1982].

**Tableau I.1** : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

[Caillère, 1982]

<b>Capacité d'échange cationique de minéraux argileux (meq/100g)</b>	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

# Chapitre II :

## Généralités sur les métaux lourds

## **II.1 Définition**

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ . D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

## **II.2 Classification des métaux lourds**

### **II.2.1 Les métaux essentiels**

Sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les Tissus biologiques .Certains peuvent devenir toxiques lorsque la Concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), Du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides.

### **II.2.2 Les métaux toxiques**

Ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd). [ **Hammadache Z ,Guerrache S ,Saib S,2016**].

## **II. 3 Origine des métaux lourds**

Deux sources sont à l'origine de la contamination de l'environnement par les métaux lourds, origine naturel et origine anthropique. Selon Afshin et Moore F. (2007), les sources de ces éléments dans les sols incluent principalement l'occurrence naturelle dérivée des matériaux d'héritage et des activités humaines.

## **II .3.1 Sources naturelles**

### **a) Les gisements de métaux lourds**

Les teneurs en éléments-traces sont variables selon les types de roches. Certaines roches ont des concentrations très élevées en éléments-traces (jusqu'à plusieurs pour cent), et sont qualifiées de minerais. Le sol résulte de l'altération de la roche mère sous-jacente sous l'influence de processus physiques, chimiques et biologiques. Les éléments-traces présents dans les roches se retrouvent donc dans les sols, à des teneurs variables selon la composition initiale de la roche mère et le type de pédogenèse qui a eu lieu. De même, les éléments-traces sont présents dans tous les autres compartiments de l'environnement de façon naturelle et normale, dans les eaux, dans l'air et dans les êtres vivants.

### **b) Le passage du minerai au contaminant**

D'après Miquel (2001), les gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessible et contaminants potentiels à quatre occasions :

- 1) l'exploitation (les mines) et l'utilisation ;
- 2) l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments ;
- 3) les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes ;
- 4) les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère.

## **II .3.2. Sources anthropiques**

Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle, exploitation, fonderies, combustions, fossiles, essences, et incinérateurs des déchets. Les rejets urbains de temps de pluie, sous forme de déversoirs d'orage ou d'eaux de ruissellement pour les réseaux séparatifs, occupent une place importante dans la pollution de notre environnement. Ces rejets peuvent occasionner différents problèmes lorsqu'ils aboutissent au lac comme des problèmes de salubrité lorsque les plages

sont situées à proximité. Un autre problème est lié à l'accumulation de polluants à proximité du rejet conduisant à une contamination à long terme des sédiments. [Ouaini A ,2012].

## **II .4. Le Zinc (Zn)**

### **II .4.1. Définition**

Le Zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30, c'est un métal du couleur bleu-gris moyennement réactif qui se combine avec l'oxygène et d'autres éléments non métalliques, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène.

### **II .4.2. Utilisation du Zinc**

Le zinc entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliage légère) il est utilisé dans la construction immobilière, dans les équipements pour l'automobile, dans les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Ce métal constitue également un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

### **II .4.3.Toxicité du Zinc**

L'intoxication aiguë par ingestion du zinc est relativement rare; elle provoque des Problèmes gastro-intestinaux et des diarrhées. L'inhalation chronique du zinc peut mener à une diminution de l'absorption du cuivre diététique et à des problèmes liés à une carence Cuivrique, se manifestant par une diminution du nombre d'érythrocytes. Une inhalation aiguë d'oxyde de zinc peut occasionner les symptômes associés à une fièvre des métaux : des douleurs thoraciques, fièvre, des nausées, une toux, des grelottements et une leucocytose. Le potentiel cancérigène du zinc n'a pas été démontré jusqu'à ce jour. Par ailleurs, une carence peut s'avérer néfaste chez l'humain. [Mansouri K , Khenache L,2016]

## **II .5.le Chrome**

### **II .5.1. Introduction**

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louise Vauquelin, Le nom dérive du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome.

Très répandu dans la nature, c'est le 21ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec 0,035%. Ses minéraux les plus importants sont la chromatite  $\text{CaCrO}_4$  et la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration des pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs et aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes.

Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé, dans le monde depuis sa découverte, par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement. En faible quantité, le chrome sous sa forme trivalent est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome hexavalent peut induire une toxicité aigüe et grave pour la santé.

### **II .5.2.Origines et sources du chrome dans l'environnement**

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autre part des activités industrielles.

#### **II .5.2.1. Les sources naturelles**

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance :

- Altération et érosions des roches: Environ  $50.10^3$  tonnes de chrome/an sont libérées suite à l'altération et l'érosion des roches.
- Emission volcanique: Environ  $4.10^3$  tonnes de chrome/an sont rejetées lors des émissions volcaniques.

### **II .5.2.2.Les sources industrielles**

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent, pour certaines, à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples : la fabrication des alliages, les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes et ce, depuis la fin du dix-neuvième siècle. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois et du pétrole, et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie du cuir où les sels de chrome sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. On estime, les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de la biosphère à :

- $30.10^3$  tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère ;
- $140.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface ;
- $900.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

Ce rejet important du chrome d'origine anthropique dans les eaux de surface est assez problématique car ce compartiment de la biosphère est très utilisé par l'homme.

Par ailleurs, au cours de ces dernières années, dans de nombreux pays, les quantités de chrome rejeté dans le milieu naturel sont devenues fortement réglementées. La valeur limite de concentration du chrome dans les rejets, retenue par les autorités algériennes, par exemple, est de 0,5 mg/L.

## **II .5.3.Toxicité du chrome**

### **II .5.3.1.Historique**

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite de multiples atteints par des cancers du poumon reporté en Allemagne en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates.

Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux états unis d'Amérique, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome .

En 1978, Adason et Bowden ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé du chrome hexavalent.

### **II .5.3.2.Doses létales**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier, à de très faibles doses, est même un élément essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique, comme activateur de l'insuline.

L'intoxication par le chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montrés que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme.

La CL50 (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin. [Anarakdim K, 2013]

## II .6. Effets des métaux lourds et critères de qualités des eaux

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris de l'homme. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques.

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux de provenance localisée, peut avoir des effets délétères, c'est-à-dire des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique à l'intérieur de la zone concernée. La plupart des données publiées jusqu'ici concernant les effets des métaux sur les organismes aquatiques indiquent cependant que ces effets nocifs se produisent à des concentrations supérieures à celles que l'on trouve généralement dans l'environnement. **[Davide C, Heiner N].**

# Chapitre III :

## L'adsorption

## **III.1- Phénomène d'adsorption**

### **III.1.1.Généralités**

L'adsorption est un phénomène qui ne cesse de prendre de l'importance vu son application dans différents domaines industriels.

L'adsorption est essentiellement le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres avec une surface .Elle implique une accumulation positive ou négative de substance à la surface (ou à l'interface), elle est provoquée dans une large mesure, par des interactions attractives qui ont lieu à l'intérieur de la surface de séparation appelées aussi « surface de division de Gibbs » entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (soluté).[Atkins, 1994 ; Amin-Allami, 1989]

### **III.1.2.Adsorption préférentielle ou sélective**

A l'interface solide –liquide, le soluté est en excès par rapport à sa concentration dans le volume liquide .L'appauvrissement de la solution en soluté est du à la fixation de celui-ci sur la surface du solide et donc à l'enrichissement de l'interface en soluté. Ceci traduit le fait que le soluté est adsorbé préférentiellement au solvant.

Il peut arriver que le solide adsorbant ait la même affinité pour le solvant et le soluté, les deux seraient alors adsorbés dans les mêmes proportions conduisant alors à une adsorption préférentielle nulle.

### **III.1.3.Adsorption absolue**

On s'intéresse dans ce cas à la quantité de constituant réellement présente dans la phase adsorbée. On parle dans ce cas de la concentration de surface, c'est à dire d'un nombre de mole adsorbé par (g) ou (m) de solide adsorbant, conduisant au traçage d'une isotherme individuelle.[Amin-Allami, 1986]

### **III.1.4. Les principaux facteurs influant sur l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

#### **III.1.4.1.Surface spécifique**

L'adsorption est liée directement à la surface spécifique.

### **III.1.4.2.pH**

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

### **III.1.4.3. Nature de l'adsorbat**

Règle de Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série homologue ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne.

### **III.1.4.4. Polarité**

Plus une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même moins une substance est polaire plus grande son adsorption sur une surface non polaire.

### **III.1.4.5. Température**

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

### **III.1.4.6. Nature de l'adsorbant**

« Tout solide est un adsorbant potentiel ».

### **III.1.4.7. Nature du solvant**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide –solide très importante, l'influence de la nature du solvant devient très marquée.

### **III.1.4.8. Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption**

- a- L'adsorption diminue lorsque la solubilité augmente.
- b- Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- c- De façon générale les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.
- d- Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les molécules de petites dimensions sont de même nature chimique. Ceci est attribuée à l'existence d'une liaison plus forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, rendant ainsi la désorption plus difficile.
- e- Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.

### III.1.4.9. Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, alors que l'adsorption en phase liquide est moins [Pappin, 1995 ; Trompette, 1995]

## III.2. Caractéristiques de l'adsorption

### III.2.1. Adsorption physique

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

L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$ , par la relation :  $U(r) = -\int_{\Delta} F(r) dr$ . [Crowell, 1967]

Ces forces mises en jeu se résumant en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possèdent des dipôles fluctuant instantanés, forces (énergies) varient en  $1/r^6$  ;
- (b) Force de Keesom, qui exercent entre des molécules possédant des dipôles permettant et qui varient également en  $1/r^6$  ;
- (c) Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelés forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à

l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits, moments dipolaires instantanés orientés de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Dans certains cas,

l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

### III.2.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 KJ/mole (20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

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

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

(b)-soit une liaison covalente.

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

### III.3. Théories de l'adsorption

Pour étudier l'adsorption d'un soluté sur une surface solide, et définir sa distribution entre les deux phases liquide et solide, l'isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée sur le solide à la concentration de soluté en solution à l'équilibre, à température constante.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre, et la concentration pour laquelle elle a lieu. Les modèles les plus employés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

#### III.3.1. Isotherme de Langmuir [Langmuir, 1918]

L'équation de Langmuir est fondée sur des considérations thermodynamiques et cinétiques, la théorie établie pour les systèmes gaz –solide, et a été étendue à l'adsorption à l'interface solide-liquide dans le cas de solutions de faibles concentrations. Dans ce cas on suppose que :

- 1- l'adsorption est localisée, c'est-à-dire que les molécules à la fois adsorbées ne migrent pas sur la surface.
- 2- les molécules du solvant et celles de soluté occupent les sites, lorsqu'elles sont adsorbées à la surface.
- 3- un site d'adsorption n'est occupé que par une seule molécule.
- 4- la surface est énergétiquement homogène.
- 5- il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Une telle interaction aurait pour conséquence une variation de l'énergie d'adsorption, en fonction du taux de recouvrement. La couche adsorbée est alors considérée comme étant idéale et l'adsorption est limitée à une monocouche. [Brunauer et al, 1967]

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + a \cdot c} \dots \dots \dots (A.1)$$

Où: **a** et **b** sont des constantes.

Si on inverse l'équation (A.2) on obtient

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \dots \dots \dots (A.2)$$

On constate alors que l'équation (A.2) est celle d'une droite (ordonnée :  $\frac{1}{X/m}$  ; abscisse :  $1/c$ ).

### III.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'absorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = k \cdot C^{1/n} \dots \dots \dots (A.3)$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque solution et pour chaque température, l'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique soit :

$$\ln (X/m) = \ln k + 1/n \ln C \dots \dots \dots (A.4)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée:  $\log(X/m)$  ; abscisse :  $\log (C)$ ).

### III.3.3. Isotherme de BET [Brunauer et al, 1938]

L'isotherme d'adsorption de Brunauer- Emmet et Teller (BET), repose sur les hypothèses suivantes :

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorption.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme de BET est la suivante :

$$X/m = \frac{A.C.X_0}{(C_s - C)[1 + (A - 1)\frac{C}{C_s}]} \dots\dots\dots(A.5)$$

Ou ;  $X_0$  : masse d'impuretés adsorbées pour la première couche pour unité de masse d'adsorbant.

$C_s$  : concentration de saturation.

$A$  : constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation (A.5) de la façon suivante :

$$\frac{C}{(C_s - C)\frac{X}{m}} = \frac{1}{AX_0} + \frac{A-1}{AX_0} \left(\frac{C}{C_s}\right) \dots\dots\dots(A.6)$$

Si on pose :  $Y = \frac{C}{(C_s - C)\frac{X}{m}}$ ,  $X = \frac{C}{C_s}$

L'équation ci-dessus devient :

$$Y = \frac{A-1}{AX_0} X + \frac{1}{AX_0} \dots\dots\dots(A.7).$$

L'équation (A.7) est celle d'une droite de pente  $\left(\frac{A-1}{AX_0}\right)$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{AX_0}$ .

### III.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption [Gregg et al, 1982] représentent la quantité d'un composé gazeux adsorbée sur une surface à pression d'équilibre et à température constante. L'équilibre général s'écrit :  $N^a = f(P/P_s)$  à  $T = \text{constante}$ .

$N^a$  : représente le nombre de moles adsorbées et  $P_s$  la pression de vapeur de l'adsorbat à température  $T$ .

Six types d'isothermes sont répertoriées par IUPAC [IUPAC, 1985] Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique. (Figure 1)

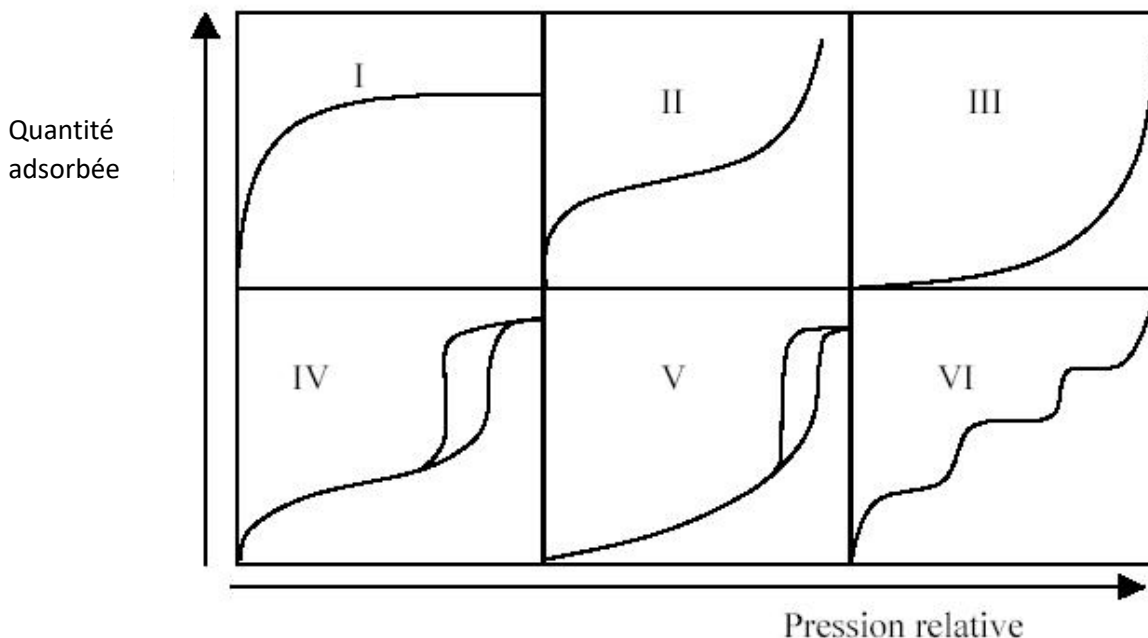


Figure III .1 : différents types d'isothermes d'adsorption [IUPAC, 1985]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. [Carrasco-Marin et al, 1997]

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

Dans certains cas une variante très importante présente une marche lors du remplissage du volume microporeux. Ce phénomène peut être interpréter comme un changement de phase de l'adsorbat vers un état plus dense pour des molécules dont le diamètre est inférieur au diamètre d'ouverture des pores.[Liewllyn et al, 1993]

Par contre lorsque le diamètre de la molécule adsorbée est de même ordre de grandeur que l'ouverture des pores, deux interprétations sont proposées :

1. Certains auteurs interprètent la marche comme la combinaison d'hétérogénéités de surface et de transition de phase de l'adsorbat.[Thamm et al, 1987]
2. D'autres auteurs postulent un de changement de symétrie de l'adsorbat. [Talu et al, 1989]

Les isothermes de type II sont caractéristiques de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses comme les noirs de carbone, ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe) .L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouches des molécules .Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression. [Steckli et al, 1994]

Les isothermes de types III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et les interactions adsorbat-adsorbant relativement fortes .C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actif contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V .C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les carbones riches en oxygène).[Klint et al, 1992]

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

Les isothermes de types VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène.

### **III.6.Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide**

#### **III.6.1.Phénomène d'adsorption**

L'adsorption à l'interface solide/liquide est un phénomène physico-chimique intervenant lorsque la concentration d'une solution mise en contact avec un solide est diminuée par rapport à sa concentration initiale. En réalité, l'interface ne se limite pas à une surface géométrique mais s'étend sur une épaisseur variable.

La nature physique d'un système constitué d'un solide et d'une solution en contact peut être décrite en considérant deux régions

**1**-deux phases volumiques homogènes: le solide (a) et le liquide (b)

**2**-une interface de composition différente de celle des deux phases volumiques. Si on veut évaluer les variables de composition dans chaque région, il est nécessaire de définir la position des limites séparant l'interface des phases volumiques.

# Chapitre IV : partie expérimental

## IV.1. Préparation de l'échantillon

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de part de leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants et compris les métaux lourds.

### IV.1.1. Origine de l'argile

L'échantillon de l'argile utilisé dans notre étude provient de Ain Mimoun dans la région de Khenchela (Est Algérien), il est de couleur brune à verte.

## IV.1.2. Caractérisation de l'argile par FTIR

### IV.1.2.1. Spectroscopie IR pour argile brute

Les spectres ont été réalisés entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr). Le spectre de notre échantillon naturel est donné par la figure (IV-1).

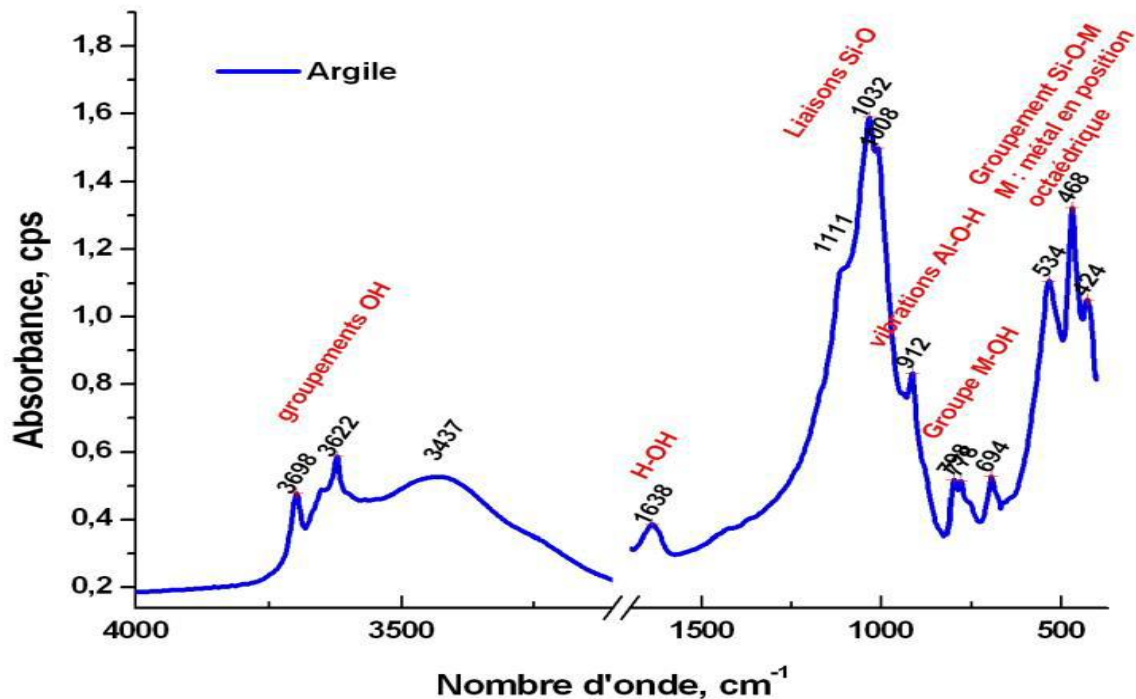


Figure IV .1 : spectre IR de montmorillonite.

- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915  $\text{cm}^{-1}$ . Dans notre cas, ce pic apparaît à 914  $\text{cm}^{-1}$ .
- Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au quartz, demeurent observables pour les deux argiles.
- L'existence d'un pic intense centré à 3618  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation des OH dans  $\text{Al}_2\text{OH}$ . Ce pic est particulièrement caractéristique de la palygorskite et dénote clairement sa nature dioctaédrique .
- Un autre pic intense à 696  $\text{cm}^{-1}$ , accompagné par un autre à 712  $\text{cm}^{-1}$  est celui de la liaison S-H
- Les bandes à 3622 et 912  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des smectites dioctaédriques et elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate.

## **IV.2. Adsorption des métaux lourds sur argile**

### **IV.2.1. Solutions préparées**

La solution aqueuse de Cr (III) est préparée à partir de  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3$ , et la solution de Zn (II) est préparée à partir de  $\text{ZnCl}_2$  de concentration initiale de 0.01  $\text{mol.L}^{-1}$  pour les deux métaux. Le pH de la solution dans chaque flacon a été ajusté à la valeur souhaitée en ajoutant HCl et NaOH selon les besoins.

### **IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

A partir de la solution mère de métal lourd (Zinc et Chrome), nous avons préparé les solutions standards de concentrations variantes de  $1.10^{-3}$  à  $9.10^{-3}$   $\text{mol.L}^{-1}$ . Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée.

A partir des valeurs d'absorbance et des concentrations initiales nous avons tracé les courbes d'étalonnage de Chrome trivalent et du Zinc (figures IV-2 et IV-3). L'allure de ces courbes semble être satisfaisante et les valeurs du coefficient  $R^2$  sont très proches de l'unité (0.993 et 0.989 pour le Cr(III) et Zn(II) respectivement) ce qui indique une bonne corrélation.

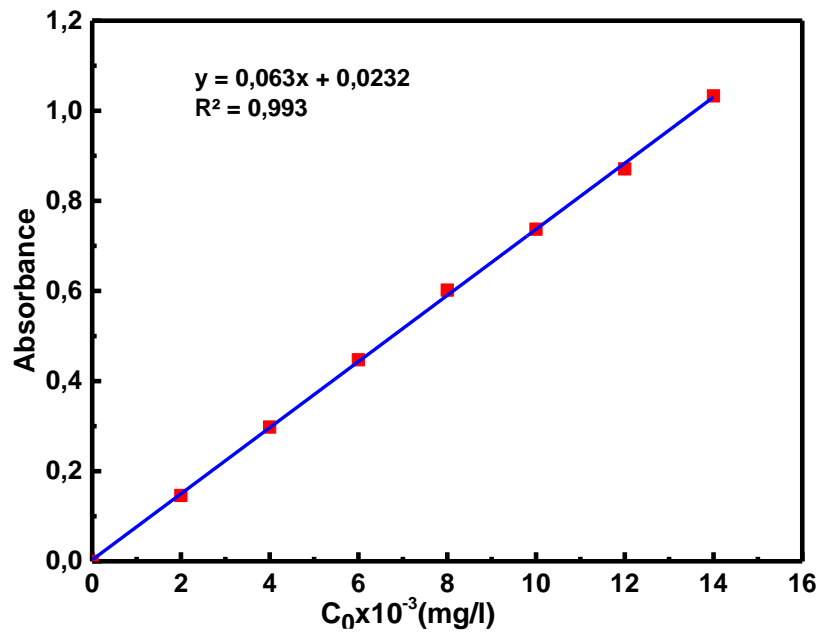


Figure IV .2: Courbe d'étalonnage de Cr(III)

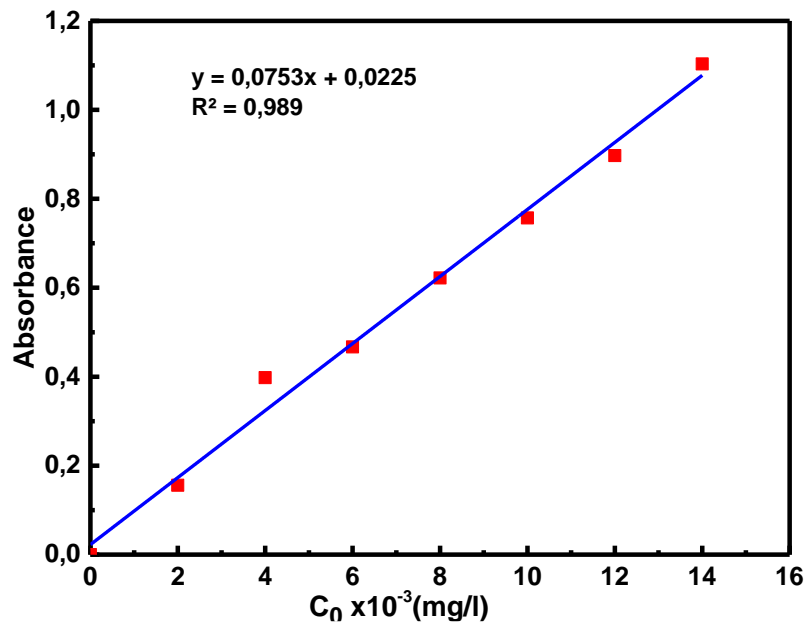


Figure IV .3: Courbe d'étalonnage de Zn(II)

### IV.2.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes ont été obtenus en utilisant la méthode des batch, qui consistait à mélanger une série de solutions contenant chaque cation Zn(II) ou Cr(III) de différentes concentrations dans des flacons fermés de 50mL et on ajoute environ de 0.5 g du solide. Les solutions ont été agitées mécaniquement à 298 K et après un temps établi de 30 minutes, le solide a été séparé par filtration. La quantité de teneur en cations dans le surnageant a été mesurée en utilisant un appareil atomique à absorption GBC, 808Modèle AA.

Les quantités adsorbées ont été par la suite calculées par la méthode de restes:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où:

$C_0$ ,  $C_e$ : concentration initiale et d'équilibre en [mol.L<sup>-1</sup>].

$q_{ads}$ : quantité adsorbée en [mol.g<sup>-1</sup>].

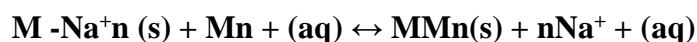
$V$ : volume de la solution en [L].

$m$ : masse de solide en [g].

Le tracé de  $q_{ads} = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption.

La concentration initiale de cations affectant les processus d'interaction pour tous les cations est indiquée sur la figure 3.

Pour cet ensemble d'isothermes la concentration maximale de cation dans la solution initiale était 0,01 mol L<sup>-1</sup> affichant un pH de 5,6 et 2,6 pour le zinc et le chrome, respectivement. Le principal mécanisme d'interaction est l'échange ionique qui peut être représenté par l'équation générale:



Où  $M - Na^+$  est la Montmorillonite sodique,  $n$  est le charges du cation  $M$  (Métal: Zn ou Cr) en solution aqueuse.

Cette équation montre que pour chaque mole de sodium échangé, la même quantité d'entrées de cation dans le solide. Une classification du phénomène interactif pour l'interface solide / liquide a été suggérée par Gilles [Giles et al., 1974], qui a montré quatre classes d'isothermes: haute affinité (H), Langmuir (L), partition constante (C) et la forme sigmoïdale (S). Basé sur leur formes, les isothermes tracées ont été classés comme type S pour Zn<sup>2+</sup> et L pour Cr<sup>3+</sup>.

La quantité maximale adsorbée était de 0,65 et 0,51 mmol.g<sup>-1</sup>, pour Zn<sup>2+</sup>, et Cr<sup>3+</sup> respectivement. Compte tenu des valeurs maximales, l'ordre de la capacité est comme suit: Cr<sup>3+</sup> < Zn<sup>2+</sup>.

Bien que ces isothermes puissent être classées différemment, toutes ont une tendance normale à saturer l'échange dans l'espace interlamellaire (interfoliaire) à l'interface Montmorillonite / liquide, au cours de ce processus.

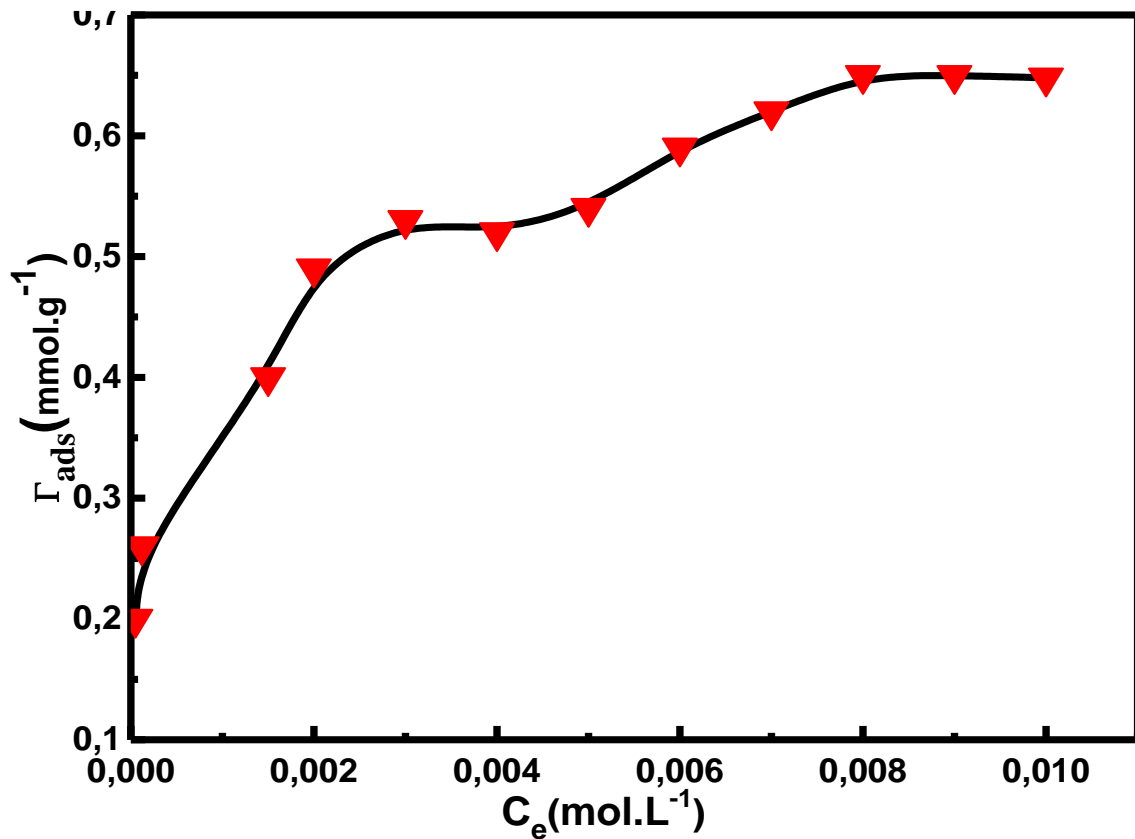


Figure IV .4 : Isotherme d'adsorption de Zinc sur Montmorillonite à 298 K

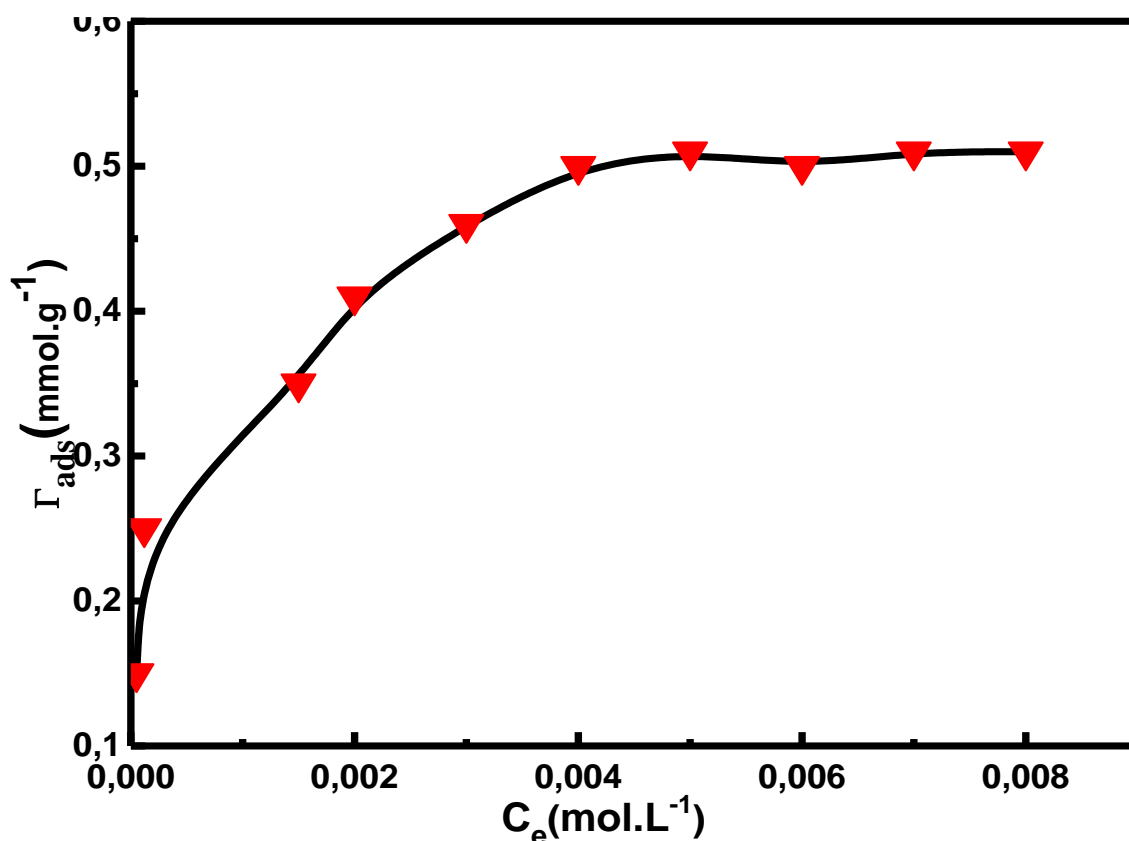


Figure IV .5 : Isotherme d'adsorption de Chrome trivalent sur Montmorillonite à 298 K

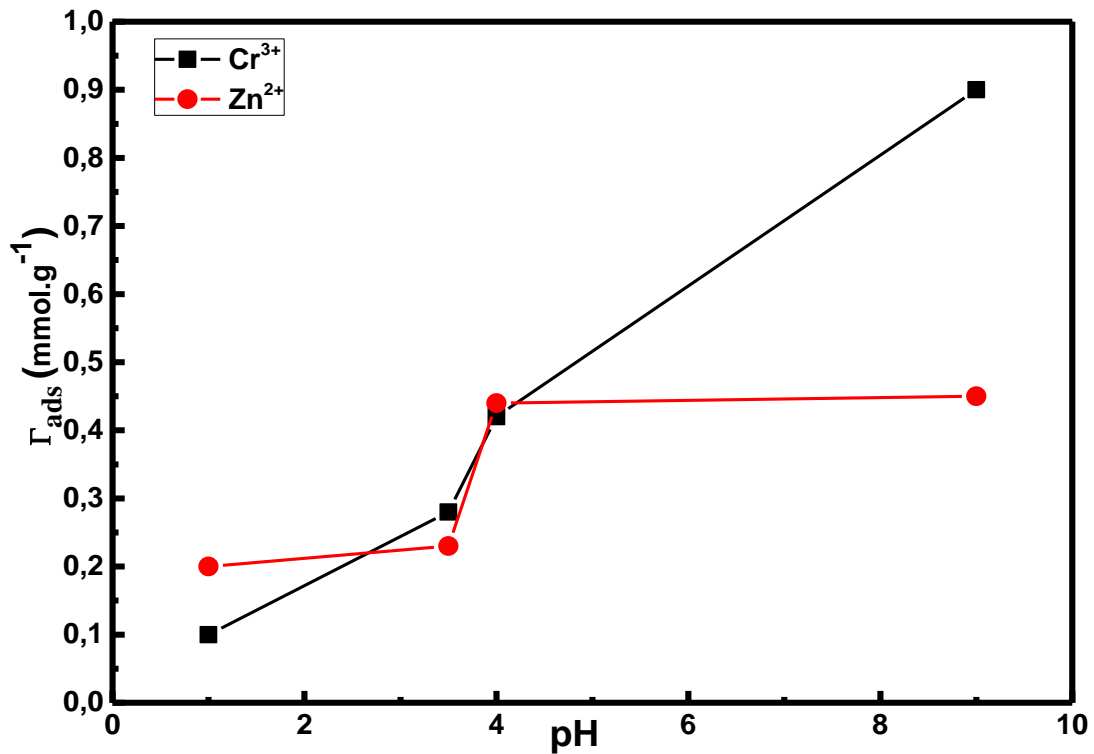
### IV.3.Effet de pH

Le pH est paramètre important à considérer pour l'adsorption des métaux lourds, le pH du milieu variait de 1 à 10. Pour les quatre valeurs de pH tamponnées choisies, les résultats sont représentés sur la figure 5. Pour  $Zn^{2+}$  à pH 5,2 et pour  $Cr^{3+}$  à pH 1,15, les espèces prédominantes dans les solutions étaient des cations libres selon les prédictions obtenues par le logiciel MINEQL, comme illustré dans le tableau 1. Ainsi, le principal mécanisme de rétention du métal était due à un échange d'ions. Dans des conditions de pH bas, les ions  $H_3O^+$  en forte concentration entrent en compétition par les sites négatifs d'argile et l'échange observé était plus faible pour les cations lourds.

Pour pH 9,0, la formation de complexes hydroxy-cationiques et la précipitation de  $Mn^{+}(OH)_n$  est favorable et deux mécanismes de rétention sont suggérées: adsorption à la surface du solide et de l'échange ionique impliquant les complexes cationiques. Pour le chrome, la formation de complexes  $Cr(OH)_3$  se produisent à pH 3,5, 5,20 et 9,0. À pH 3,5, il y a formation des espèces  $Cr(OH)_2^+$  et  $Cr^{3+}$ , A pH 5,2, il y a prédomination des complexes cationiques  $Cr(OH)_2^+$  and  $Cr_2(OH)_2^{4+}$  [Dal Bosco et al., 2005 ; Hezil et al., 2018]

**Tableau IV .1:** tableau représenter les espèces existantes au variation de pH

cation	Espèces existantes
$Zn^{2+}$	$Zn^{2+}$ $Zn(OH)^+$ $Zn_2(OH)^{3+}$ $Zn(OH)_{2(aq)}$
$Cr^{3+}$	$Cr^{3+}$ $Cr(OH)_2^+$ $Cr(OH)^{2+}$ $Cr_2(OH)_2^{4+}$ $Cr_2(OH)_4^{5+}$ $Cr(OH)_{3(aq)}$



**Figure IV .6 :** Effet du pH sur l'adsorption des cations, Zn<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> sur montmorillonite à 298 K et une concentration de 0.01 mol.L<sup>-1</sup>

#### IV.4.Linéarisation des isothermes d'adsorption

Pour tenter d'avoir plus d'informations sur l'équilibre cation / Montmorillonite, les données ont été ajustées en utilisant les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich [Simonin et al., 2016]. ; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $n$ ,  $K_F$ ) afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

#### IV.5.Modélisation de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

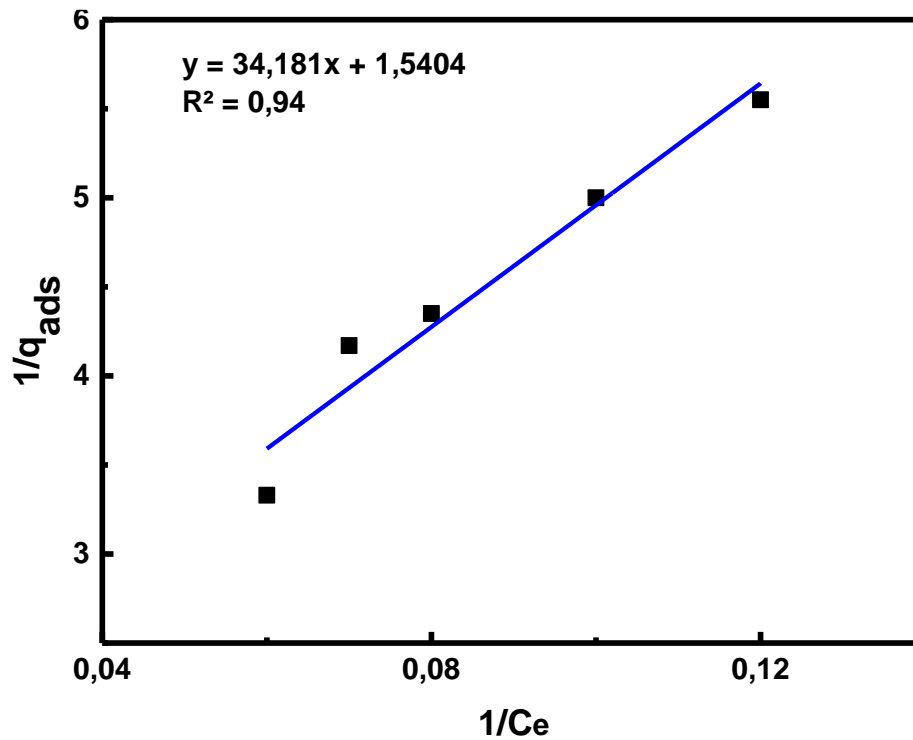
$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, est exprimée en (mg/g)

$K_L$  : Constante de Langmuir

L'isotherme de Langmuir tracée (figures.7, 8), a permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes  $K_L$ , et  $q_m$  (tableau.2).



**Figure IV .7 :** Modélisation de Langmuir de l'adsorption de  $Zn^{2+}$  à 25°C

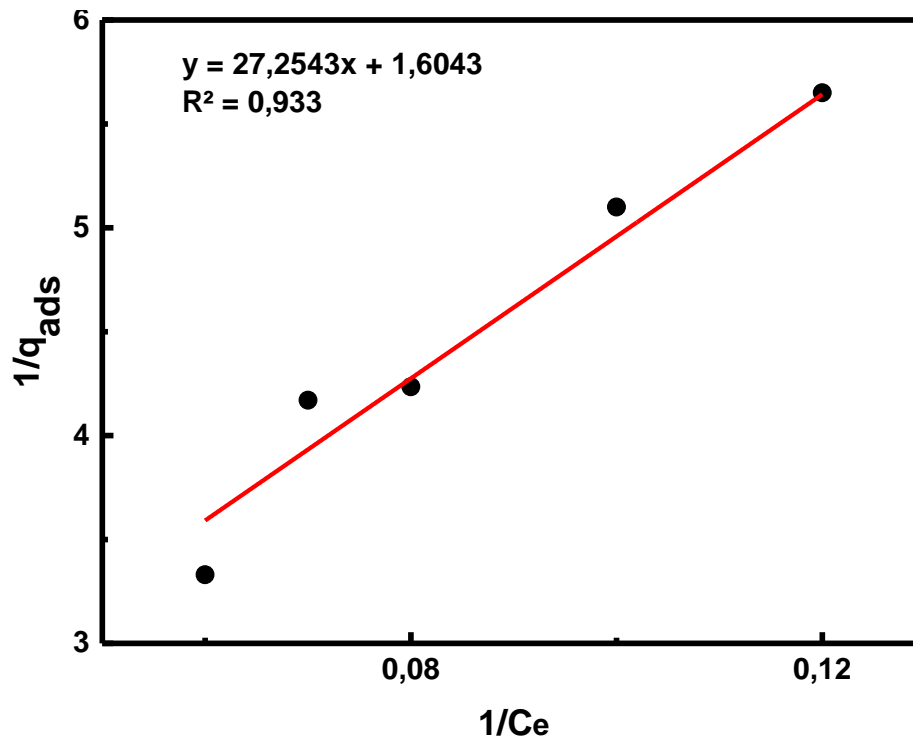


Figure IV .8 : Modélisation de Langmuir de l'adsorption de Cr<sup>3+</sup> à 25°C

#### IV.6.Modélisation de Freundlich

L'équation de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ .

$K_F$  : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

#### IV.7.Résultats et discussion

Selon les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  (supérieurs à 1), on peut observer que les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre de l'adsorption de Zn<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> sur l'argile sodique sont bien décrites par les deux modèles d'adsorption.

Les résultats de la quantité adsorbée maximale déterminée par la modélisation selon Langmuir (tableau.1) est conforme au résultat expérimental trouvé, ce qui nous mène à induire que les isothermes obéissent à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche).L'isotherme de Freundlich représenté sur la (figures IV-9,IV-10), a permis

d'obtenir, les valeurs des constantes  $K_F$ , et  $1/n$ , regroupées dans le tableau.2, montre que les valeurs de  $K_F$  et  $1/n$  sont conformes aux résultats trouvés.  $0.1 < 1/n < 1.0$  ceci indique que l'adsorption de  $Zn^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  est plutôt favorable et qu'il y'a une affinité entre adsorbant et adsorbat, et que cette adsorption est plus importante aux faibles concentrations.

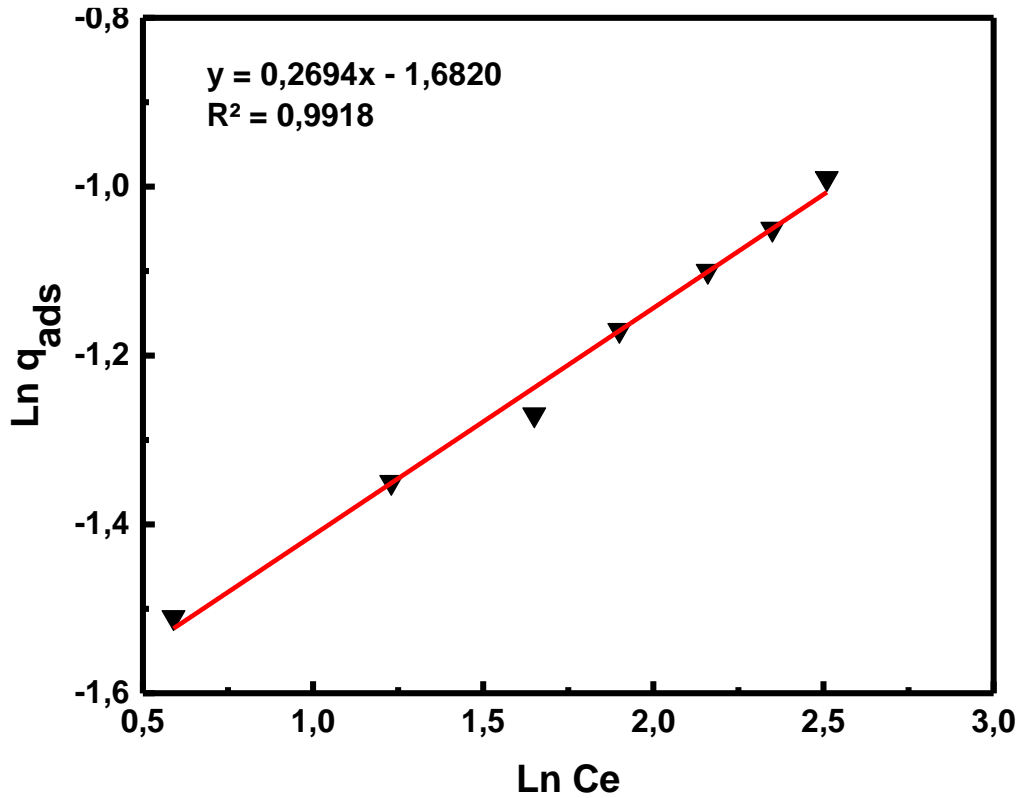


Figure IV .9 : Modélisation de Freundlich à 25°C de l'adsorption de  $Zn^{2+}$

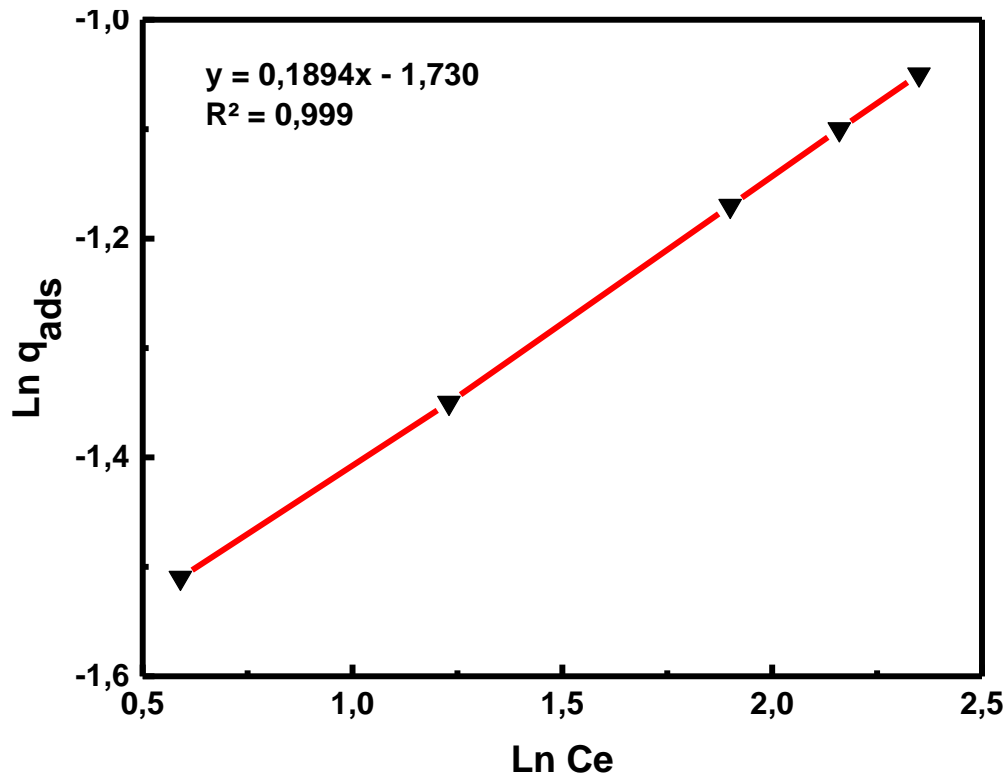


Figure IV .10 : Modélisation de Freundlich à 25°C de l'adsorption de  $Cr^{3+}$

Tableau IV .2: Valeurs des constantes selon Langmuir, Freundlich pour l'adsorption de  $Zn^{2+}$  et  $Cr^{3+}$

	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$K_L$	$q_m(mol/g)$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
$Zn^{2+}$	0.297	0.57	0.94	2.72	0.331	0.991
$Cr^{3+}$	0.329	0.60	0.993	1.10	0.54	0.999

# Conclusion

## Conclusion

Ce travail avait pour objectif, l'étude du comportement de l'argile vis-à-vis de la rétention des métaux lourds qui sont le Zinc et le Chrome. On a utilisé une argile algérienne provenant du gisement d'AINMIMOUN, les différentes analyses ont montré que la phase argileuse de cet échantillon naturel est constituée essentiellement de la montmorillonite.

L'utilisation de cette argile comme adsorbant du Zinc et Chrome, considérés comme des polluants à haut risque, a abouti à des résultats satisfaisants avec des capacités d'adsorption très importantes. Il ressort de cette étude les résultats suivants :

- Les résultats de la quantité adsorbée maximale déterminée par la modélisation selon Langmuir et Freundlich sont conformes aux résultats expérimentaux trouvés, ce qui nous mène à induire que les isothermes obéissent à la modélisation de Langmuir et Freundlich
- Les paramètres pH et la quantité d'adsorbant influent d'une façon plus importante sur la fixation du Zinc et du Chrome sur la montmorillonite.
- Ce travail ouvre plusieurs perspectives relatives à l'élimination des métaux lourds en utilisant des argiles modifiées pour améliorer la capacité d'adsorption avec une affinité de plusieurs métaux vis-à-vis de ces matrices argileuses préparées.

# Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

- **Amin-Allami. A.**, Thèse de doctorat, Montpellier II (1989).
- **Anarakdim K, 2013.** Modélisation et Optimisation du Procédé d'Extraction du Chrome Hexavalent par Membranes Liquides Emulsionnées
- **Atkins. P.W;** physical chemistry, 5Th Edition, Oxford university press, Oxford (1994).
- **Ben Rhaïem. H.**, Thèse de doctorat, Université de Tunis II, p 262 (1999).
- **Brunauer. S**, Emmet .P.H, Teller .E., J. Am. Chem. Soc, 60,309-319 (1938).
- **Caillère. S**, Hénin.S, Rautureau.M ; Minéralogie des argiles., 2ème ed, Masson (1982).
- **Carrasco-Marin. F**, Mueden. A, Centino. T.A, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C.J, Crowell. A.D; the solid grass interface., Edward Arnold L T D, London , vol.1 (1967)
- Dal Bosco S.M., Jimenez R.S**, Carvalho W.A, Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 424.
- **Davide C, Heiner N**, livre , Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain
- **Egloffstein T. A;** Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs., Geotextiles and Geomembranes, 19 (7), 427-444 (2001).
- **C.H. Gilles, D. Smith**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Interface Sci. 47(1974) 755
- **Gregg. S. J**, Sing. K.W “Adsorption, surface area and porosity” Academic Press, London (1982).
- **Grim.R.E;** Clay mineralogy, Edited by R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres) (1953)
- **Hammadache Z ,Guerrache S ,Saib S,2016.** Evaluation du transfert des métaux lourds dans le système sol-plante (Phragmites australis) dans le bassin versant d'oued NIL la région de Jijel.
- Hezil, N., Fellah, M., Assala, O., Touhami, M.Z., Guerfi, K., 2018.** Elimination of chromium (VI) by adsorption onto natural and/or modified Kaolinite. Diffusion Foundations. 18, 106–112.

- 
- **IUPAC**:International Union of Pure and Applied Chemistry., Pure and Appl Chem, 57 (4), 603-619 (1985).
  - **Klont. J. H**; surfactant aggregation. , Chapman and Hall., New York (1992).
  - **Langmuir. I.**, J. Am. Chem. Soc, 40, 1361-1403 (1918).
  - Lertwimolnun .W**; thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006)
  - **Liewellyn.P.L** et al., Langmuir, 9, 1852-1856 (1993).
  - Mansouri K , Khenache L,2016**. Contribution à l'étude d'accumulation des métaux lourds (Zn, Cu, Cd, Pb) dans le muscle et la masse viscérale de la sardine *Sardina pilchardus* pêchée dans le golfe de Bejaia
  - **Moore. D. M**, Reynolds R.C;X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2<sup>nd</sup>éd, Oxford University Press (1997)
  - **Ouaini A ,2012**. Effet des métaux lourds dans les sols amendés en bentonite (Plomb) sur les caractéristiques biométriques et biochimiques chez quelques espèces d'Atriplex
  - **Pappin. P**, Technique de l'ingénieur, J.2730-9 ( 1995).
  - **Simonin, J.P., 2016**. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. Chem. Eng. J. 300, 254–263
  - **Steckli. F**, Currit. L, Laederach. A Centeno .T.A., J. Chem. Soc , Faraday Trans, 90,3689 (1994)
  - **Talu. O.**, J.Phys .Chem.93, 7294-7298 (1989).
  - **Thamm. H.**, J.Phys.Chem ,91,8-11,(1987)
  - **Trompette. J.L** ; Thèse de doctorat, université Montpellier II (1995).
  - **Vaia. R. A**, Jandt.K.D, Karmer.E.J, Giannelis.E.P., Macromolecules, 28, 8080-8085 (1995)

