

**BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY**  
**UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA**



**Faculté des Sciences de l'ingénierie**

**Année 2017**

**Département de Génie des Procédés**

## **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

**ADSORPTION DU CHROME III PAR LE KAOLIN DE DJEBAL DBEGH**  
**WILAYA DE GUELMA**

*Option :*

**Génie de l'Environnement**

**Par**

**MECHERI NARDJESS**

**DIRECTEUR DE MEMOIRE : LACHEGAR .S Professeur Université BM-Annaba**

# *Dédicace*

A Celui qui m'a enseigné la patience, la fierté et la réussite.

A celui qui m'a comblé d'amour et de courage à mon défunt père.

Papa tu es ma vie, mes souvenirs de toi m'enseignent que l'amour a la mort

J'aurai aimé que tu sois présent et de voir ton enfant soutenir son mémoire de fin d'étude

Que dieu t'accueille en son vaste paradis.

A la lumière qui éclaire mon chemin : ma petite maman

A mes deux complices frère et sœur : Chakib et rayenne.

A mon fiancé qui a su me reconforter, me redonner du courage et m'épauler lors des moments difficiles.

A tonton Toufik : ma reconnaissance ne se limite pas à une page, je salue grandement vos efforts à la patience de savoir écouter, transmettre et encourager.

A tous mes amis de ma promotion

A tous mes professeur du département Génie des procédés.

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche CRTI/URASM Annaba sous la direction de Monsieur LACHGAR.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur LACHGAR de m'avoir encadré et de m'avoir aidé. Merci Monsieur pour votre disponibilité et votre gentillesse.*

*Je souhaite à exprimer toute ma gratitude et respect à mon Co-encadreur Monsieur CHOUCHAN Toufik directeur de l'unité de recherche CRTI/URASM Annaba de m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour son aide appréciable, pour ses explication et ses précieux conseils, J'ai eu beaucoup de plaisir de travailler avec lui, J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa disponibilité quotidienne.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail.*

*Je voudrais remercier Monsieur ZERDAOUI qui m'a honoré d'avoir accepté de présider le jury, je remercie également Docteur ZOGAR d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier les membres du laboratoire CRTI/URASM Monsieur BOUKARIO, Mlle CHETTOUH Samia, Monsieur BOUAICHA.S, qui ont apporté une aide efficace et une part active à l'élaboration de cette étude.*

*Je tiens aussi à remercier mes amis (Monder, Yasmine, Amina, Inès, Sara...) pour leur soutien, leur encouragement et leur aide.*

*Enfin je tiens à remercier du plus profond de mon cœur la personne qui m'a donnée tous les moyens pour arriver à ce niveau : Ma chère Maman.*

*Et sans oublier à mes deux complices frère et sœur, ainsi ma belle-mère et mon fiancé pour l'aide précieuse et le soutien qu'ils m'ont apporté.*

## **Liste des tableaux :**

### **Chapitre I : Partie théorique**

**Tableau I.1.** Propriétés du chrome

### **Chapitre III : Traitement des Résultats**

**Tableau I.** Teneur des éléments en % massique du kaolin de djebel Edbagh

**Tableau II.** Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

**Tableau III.** Rapport  $R_L$  en fonction de la concentration initiale du chrome III

# Table des matières

Dédicace

Remerciement

Liste des figures

Liste des tableaux

Présentation de l'urasm	
Introduction générale	
<b>Chapitre 1 : partie bibliographique</b>	
1.1 L'eau et la pollution	5
1.1.1 Pollution par des cations métalliques	6
1.2 Les métaux lourds	7
1.2.1 chrome	8
1.3 La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques	9
1.4 l'adsorption	12
1.4.1 L'adsorption chimique	13
1.4.2 L'adsorption physique	13
1.4.3 La surface spécifique des adsorbants	14
1.1.2 Les principaux adsorbants	15
1.2 Les techniques d'étude de l'élimination des cations métalliques	16
1.2.2 Les études cinétiques en réacteur discontinu	17
1.2.3 Les isothermes de sorption	19
1.3 Le kaolin	23
1.3.2 Structure minéralogique de la kaolinite	24
1.3.3 Nature des liaisons	26

1.3.4 Défauts et cristallinité	28
1.3.5 Propriétés acido/basiques des surfaces	29
1.4 Conclusion	30
Références bibliographiques	
<b>Chapitre II : partie expérimentale</b>	
2.1 Préparation de l'adsorbant	33
2.1.1 Etape préliminaire	33
2.1.2 Purification	33
2.1.3 Séchage	34
2.1.4 Préparation de l'échantillon	35
2.2 Méthodes de caractérisation du solide	34
2.2.1 Caractérisation par fluorescence X (FRX)	34
2.2.1.1 Préparation de l'échantillon	34
2.2.1.2 Analyse par fluorescence X (FRX)	34
2.2.2 Caractérisation par diffraction X (DRX)	34
2.2.2.1 Préparation de l'échantillon	35
2.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	35
2.2.3 Surface spécifique B.E.T.	36
2.3 Dosage des cations métalliques	37
2.4 Protocoles expérimentaux	37
2.4.1 Cinétique d'adsorption	38
2.4.2 Isothermes d'adsorption	39
Références bibliographiques	
<b>Chapitre III : traitement de résultats</b>	
3.1 Introduction	40
3.2 Caractérisation du solide	40
3.2.1 Composition chimique	41

3.2.2 Caractérisation par diffraction x	41
3.2.3 Surface spécifique BET	42
3.3 Procédé d'élimination du chrome	42
3.3.1 Détermination du temps d'équilibre	42
3.3.2 Optimisation des paramètres influençant	42
3.3.2.1 Influence de la vitesse d'agitation :	43
3.3.2.2 Influence du pH	44
3.3.2.3 Influence de la température	46
3.3.2.4 Influence de la granulométrie	48
3.3.3 Détermination de la capacité maximale	49
3.3.4 Isothermes d'adsorption	51
3.3.4.1 Modélisation	51
3.3.4.2 Les isothermes d'adsorptions	54
3.3.4.3 Détermination de la qualité de l'adsorption	55
3.4 Conclusion	56
Référence bibliographique	
<b>Conclusion générale</b>	

# **Introduction Générale**



## Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane émulsionnée, la coagulation-floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, et l'adsorption sur charbon actif.

L'utilisation du charbon actif qui est considéré comme un traitement de choix, reste freinée par le prix élevé du matériau adsorbant.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes fixés comme objectif de développer une technique de dépollution par adsorption simple, performante et respectueuse de l'environnement sur une argile locale qui est le kaolin de Guelma. Ce dernier, qui est moins coûteux et en plus se trouve en abondance sur des grandes surfaces.

L'organisation du manuscrit qui suit permettra de comprendre les enjeux et le contexte de l'adsorption par kaolin de djebels edbagh de Guelma. En visant la purification de solutions contaminées en polluants minéraux dangereux pour l'environnement.

Le travail présenté dans ce mémoire est orienté essentiellement sur deux grands axes présentés comme suit :

- ) la caractérisation et la purification du kaolin ;
- ) le procédé d'adsorption des cations métalliques considérés par le kaolin

Dans le premier chapitre, nous aborderons une description générale des notions de base concernant la pollution des eaux sur ces différents aspects suivis directement par une étude détaillée sur les propriétés physico-chimique des cations considérés.

Le phénomène d'adsorption sera aussi abordé en détail. A la fin de ce chapitre, nous développerons une analyse détaillée sur les argiles en général et le kaolin en particulier.

Le deuxième chapitre sera consacré aux différentes méthodes d'investigations pour la caractérisation et la purification du kaolin et ainsi qu'à la description des différents protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.

Dans le dernier chapitre, nous commencerons par le traitement des différents résultats issus des investigations réalisées sur le kaolin. Par la suite, nous aborderons une étude détaillée sur la cinétique d'élimination du chrome par le kaolin pour mesurer le temps d'équilibre, optimiser les paramètres influençant et déterminer la quantité maximale adsorbée pour chaque élément.

Dans cette étape l'influence de la vitesse d'agitation, le pH du milieu, la température du milieu, la granulométrie du solide et l'effet de la concentration initiale de la solution seront étudiés.

Dans le même enchaînement, une modélisation des essais d'adsorption par des modèles mono solutés sera présentée. Cette étude permettra la représentation mathématique et graphique des résultats expérimentaux afin de déterminer les zones d'intérêt.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale. Cette dernière sera consacrée au rappel de la démarche globale de recherche et des objectifs, s'attachera en outre à la présentation des différents résultats et perspectives envisageables tant du point de vue théorique qu'appliqué.

# **Chapitre I:**

**Partie bibliographique**

L'étude qui fait l'objet de ce mémoire est basée sur la valorisation du kaolin de djebel d'bagh, wilaya de Guelma dans le domaine de la dépollution des eaux

Dans cet esprit, nous avons orienté notre étude bibliographique sur la pollution des eaux par des ions métalliques, le phénomène d'adsorption et le kaolin en tant qu'adsorbant.

## **1.5 L'EAU ET LA POLLUTION**

L'eau, très présente sur notre Terre et, par ailleurs, indispensable à la survie de tout être vivant animal ou végétal, n'est pas un liquide banal. Elle recouvre les trois quarts de la surface de notre planète, on la trouve partout, et sous de multiples formes : pluie, cours d'eau, mers, océans, lacs, nappes souterraines, vapeur, nuages, glaces... sans oublier toute l'eau contenue dans le sol et la végétation.

En effet, depuis qu'elle est apparue sur Terre, il y a quelque 4 milliards d'années, sa quantité présente sur la planète, évaluée au total à 1 400 millions de km<sup>3</sup>, n'a pas changé. C'est toujours le même volume qui ne cesse de se transformer, passant par les différents états de vapeur, eau liquide et glace, pour poursuivre son cycle.

Avec l'augmentation extraordinaire de l'industrie, l'emploi des produits purement chimiques dans l'agriculture et la croissance démographique énorme dans le monde, cette richesse commence à perdre de sa naturalité [1].

En effet, les multiples rejets liquides industriels et urbains en plus la présence des éléments chimiques dans l'air et dans les terres agricoles qui peuvent arriver dans les eaux par différents procédés, vont changer la nature de l'eau [2]. C'est ce que nous appelons dégradations ou pollutions des eaux.

La pollution des eaux se définit comme la dégradation d'un milieu naturel par introduction d'un polluant. Cette notion de dégradation est très importante, puisqu'en l'absence de conséquences négatives pour le milieu, nous ne pouvons pas parler de pollution.

Concrètement, pour une même substance, son caractère polluant sera plus ou moins élevé en fonction des quantités déversées dans le milieu et de la capacité de ce milieu à l'éliminer naturellement. En ce qui concerne l'eau, les milieux potentiellement sujets à la pollution sont les cours d'eau, les nappes souterraines, les mers, les lacs, les retenues d'eau, etc.

### ***1.1.1 Pollution par des cations métalliques***

La pollution des eaux par des cations métalliques peut être provoquée par différents métaux telle que le chrome, l'arsenic, le manganèse, l'aluminium, le nickel, le cobalt, le cuivre, le molybdène, le zinc... ou

encore à des métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb, plus toxiques que les précédents. Cette contamination est certainement le cas le plus intéressant parmi les problèmes posés par la pollution de l'environnement [3]. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient en effet essentiellement :

- ) des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques,
- ) des épandages sur les sols agricoles d'oligo-élément ou de boues résiduelles de stations d'épuration,
- ) des rejets sidérurgiques (fer, manganèse, chrome,..),
- ) des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure), de la combustion d'essence automobile (plomb) et des poussières de minerais de fer (fer, manganèse),
- ) des rejets domestiques (nickel),
- ) du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).

Cette pollution représente un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette bioaccumulation explique leur danger [4].

Même de petites (mesurées en  $\mu\text{g/L}$ ) sont souvent compensées par un effet de volume, compte tenu de l'importance des débits d'eau [5]. Il est donc fondamental de s'efforcer de réduire la concentration des polluants métalliques.

L'accident de Minamata (Japon) constitue un cas tristement célèbre d'intoxication au diméthylmercure. Il a en effet entraîné la mort de plusieurs dizaines de personnes et de graves séquelles pour de nombreux enfants ayant consommé des poissons contaminés.

## **1.6 LES METAUX LOURDS**

Le terme de métaux lourds est quelque peu arbitraire et trompeur car les métaux ne sont pas lourds en termes de masse atomique, de densité ou numéro atomique et n'ont pas un caractère entièrement métallique (par exemple l'arsenic). Cette appellation est donnée aux éléments métalliques naturels,

métaux ou dans certains cas métalloïdes [6] caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>.

Ces métaux rejetés dans la nature (air, sol, eau) peuvent déclencher un bouleversement qui peut nuire à l'homme et son environnement. A cet effet, plusieurs chercheurs à travers le monde se sont intéressés directement par des études approfondies sur les propriétés et les effets de ces éléments, parmi ceux-ci nous citons P. Miramand et al [7], K. Moustaid et al [8], C. Harpet [9] et autres. Pour notre part, nous nous sommes intéressés dans notre étude à l'élimination du chrome vu l'ampleur de son danger pour l'homme et son environnement.

### 1.6.2 Propriétés du Chrome III

**Tableau I.1.** Propriétés du chrome

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C

Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>
Énergie de première ionisation	651,1 kJ. Mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr <sup>3+</sup> / Cr)

### 1.6.3 Présence du chrome dans la nature

Le chrome est amphotère et peut exister dans l'eau sous plusieurs formes : l'état de cations se trouve dans les eaux naturelles à pH acide.

Seuls le chrome trivalent [Cr(III)] et le chrome hexavalent [Cr(VI)] sont communs en milieu naturel. La majeure partie du chrome d'origine naturelle est probablement trivalent, mais les déchets rejetés dans l'environnement peuvent être du Cr(III) et du Cr(VI).

Les différentes formes dissoutes du chrome hexavalent sont les chromates et les bichromates. Les formes dissoutes majoritaires des chromates sont CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour un pH > 6, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> entre pH 1 et 6, et H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> pour pH < 1. En solution, ces divers chromates peuvent être en équilibre avec les bichromates Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Ces solutions présentent un pouvoir oxydant énergétique.

#### ) **Impact sur la santé**

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact avec la peau avec du chrome ou des composés chromés. Heureusement que le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible.

Les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux : le chrome (IV), le chrome hexavalent. La plupart des gens mangent de la nourriture qui contient du chrome (III) la principale voie d'absorption de chrome, étant donné que le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou stocker la nourriture peuvent modifier la concentration en chrome de la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier les concentrations en chrome

peuvent augmenter. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

### *) Impact sur l'environnement :*

Il y a plusieurs types de chrome différents qui n'ont pas les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors de processus naturels et aussi du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles.

Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et par conséquent il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines.

Dans l'eau le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre [10].

## **1.7 LA DEPOLLUTION DES EAUX CHARGEES EN METAUX TOXIQUES**

La dépollution des eaux a été l'objet de différentes études et techniques de séparation. Dans cette partie nous allons citer quelques procédés utilisés lors de l'élimination des cations métalliques en milieu aqueux.

### **1.7.2 La précipitation chimique**

La précipitation consiste à transformer les composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation telles que la filtration, la sédimentation ou la flottation.



L'adjuvant de floculation est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégats d'une capacité et d'une densité les plus élevées possible ; ce procédé ne peut cependant s'appliquer qu'à des eaux à des grandes ou fortes teneurs en métaux puisque les valeurs des produits de solubilité des espèces en solution sont peu favorables à la précipitation.

La précipitation des cations métalliques par des hydroxydes se fait en présence de soude ou de la chaux. Elle se fait en fonction de pH et d'autres facteurs physico-chimiques [11]. L'élimination des ions métalliques nécessite plusieurs étapes à différents pH, dû à l'existence d'une plage optimale de pH caractérisant chaque métal [12].

La précipitation par les carbonates permet d'obtenir des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente [13]. Les sulfures permettent la précipitation des ions métalliques même en présence de complexants puisque les sulfures métalliques présentent une très faible solubilité et une très grande stabilité. La précipitation chimique est loin d'être la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux.

### **1.7.3 Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration d'eau utilisé pour le traitement des eaux potables et usées [14]. Le processus de ce traitement facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. Nous l'utilisons dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La floculation est le phénomène physico-chimique au cours duquel les micelles et les matières en suspension forment des flocons, s'agrègent en un flocc, ce qui détruit la stabilité de la solution et entraîne leur sédimentation.

Les paramètres influençant entrant dans ce procédé de séparation solide-liquide sont le gradient de vitesse, le temps de contact et le pH du milieu.

Le temps et le gradient de vitesse sont importants pour augmenter la probabilité de chocs entre les particules. Le pH est un facteur très important pour l'élimination des colloïdes [15].

Dans le cas des eaux chargées en métaux, le coagulant ajouté a pour rôle de transformer les métaux lourds dissout en un composé insoluble et le flocculant déstabilise les particules en micro flocc et ensuite en floccs plus volumineux qui précipiteront plus facilement [16]. Nous utiliserons alors un procédé de décantation ou de filtration pour finir le traitement.

Par ailleurs, ce procédé présente plusieurs inconvénient tel que : la présence d'un trop grand nombre d'espaces métalliques peut nuire à l'efficacité. Le traitement de certaines espèces nécessite un prétraitement. L'efficacité du procédé repose sur l'utilisation de bonnes techniques de séparation telles que la filtration et/ou la décantation. Le procédé peut aboutir à la formation de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite et surtout que les eaux traitées nécessitent souvent un réajustement de pH.

#### **1.7.4 L'osmose inverse**

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration [17]. Nous considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée.

Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique : il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée au travers une membrane semi – perméable. Les pressions appliquées pour ce traitement peuvent atteindre 150 bars, les concentrations résiduelles sont de l'ordre de 0.01 ppm et le taux d'enlèvement se situe entre 95% et 98%.

Certes l'utilisation de l'osmose inverse permet d'obtenir une concentration en métaux résiduelle très faible mais nécessite un pré-conditionnement de l'eau à traiter [18] et pose des problèmes de régénération [19]. De plus, l'osmose inverse ne permet qu'un traitement de 75% du volume d'eau à traiter [18] et le problème du colmatage des membranes est relativement rapides [20].

#### **1.7.5 L'échange d'ions**

De nombreux types de résines échangeuses d'ions sont commercialisés. Les résines généralement constituées d'une matrice polymérique, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels définissant le caractère de la résine (fortement ou faiblement acide ou basique et son affinité). Pour les ions, ce procédé est considéré comme une étape de finition de traitement des eaux chargées en ions métalliques par échange d'ions métalliques après application de procédés de dégrossissement tel que la précipitation.

La méthode de complexation-ultrafiltration, implique le phénomène d'échange d'ions, consiste à complexer des cations métalliques par des polyélectrolytes hydrosolubles au sein des membranes d'ultrafiltration. Une fois la complexation effectuée, les polyélectrolytes saturés des métaux peuvent

être séparés par ultrafiltration. Cette méthode est développée avec des polymères naturels, est utilisée par des polymères de synthèses [21].

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédantes dans leurs structures moléculaires des groupements acides ou basiques capable de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions fixés à ces groupements [22].

Les inconvénients de cette méthode sont principalement la nécessité de filtrer les échantillons pour éliminer les solides en suspension, le problème de détérioration du support et le devenir des déchets concentrés obtenus [23].

### **1.7.6 L'extraction liquide -liquide**

Cette technique est employée pour l'enlèvement des métaux solubles des effluents divers métaux. La séparation se réalise au contact d'une phase organique non miscible pour former des sels ou des composés complexés, lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique [24].

Différents types de solvants sont utilisés pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl et composés phénoliques [25].

La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la génération de solvant s'effectuent généralement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore par précipitation des métaux dans la phase organique.

## **1.8 L'ADSORPTION**

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent

être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption.

### **1.8.2 L'adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

### **1.8.3 L'adsorption chimique**

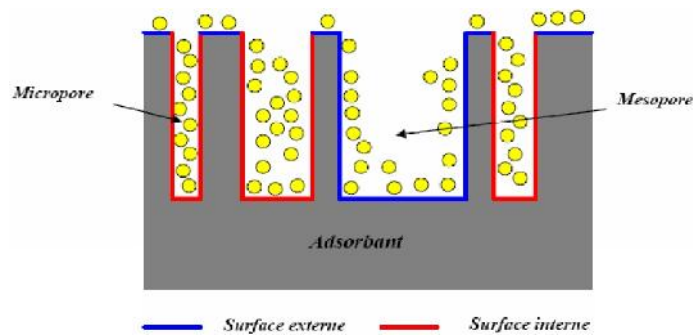
L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

### **1.8.4 La surface spécifique des adsorbants**

La surface spécifique ou aire massique (en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Fig. I-1).



**Figure 1.1 :** Représentation schématique de la surface

*Interne et externe d'un adsorbant*

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [26].

Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. [27].

Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote.

### 1.8.5 Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [28]. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [29].

### **1.8.5.1 Charbons actifs**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [30].

### **1.8.5.2 Zéolites**

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Ils ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Il est à noter que les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées [31].

Les ions contenus dans les zéolites peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolites pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

### **1.8.5.3 Gels de silice**

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel.

#### **1.8.5.4 Alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

## **1.9 LES TECHNIQUES D'ETUDE DE L'ELIMINATION DES CATIONS METALLIQUES**

L'étude des techniques d'éliminations des cations métalliques en milieu aqueux par un adsorbant solide consiste à étudier la cinétique d'élimination pour déterminer :

- ) Le temps de contact nécessaire à l'équilibre,
- ) Le rendement maximal après optimisation des paramètres influençant,
- ) La quantité maximale adsorbée par gramme de solide.

Ces résultats nous permettent :

- ) de présenter les modèles et les isothermes d'adsorption,
- ) de définir l'ordre de la réaction,
- ) d'étudier les domaines de diffusion (« interne et externe) et calculer l'énergie d'activation,
- ) de déterminer les paramètres thermodynamiques.

#### **1.9.2 Les études cinétiques en réacteur discontinu**

L'étude de la cinétique d'élimination du polluant métallique en solution est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau adsorbant et la solution à dépolluer.

Classiquement les cinétiques sont réalisées en mettant en contact pendant des temps variables, dans différents flacons, des masses identiques du matériau avec un volume constant d'une solution de cations métalliques de concentration connue.

Il est également possible de préparer une unique suspension d'adsorbant dans une solution de cations métalliques et de prélever à différents temps un petit volume de cette suspension.

Dans ce second cas, nous s'assurerons néanmoins qu'au terme de la cinétique le volume total des prélèvements ne représente qu'un faible pourcentage du volume de la solution initiale afin d'éviter une variation trop importante des conditions initiales.

Les filtrations des ces suspensions à des instants différents permettent de séparer la phase solide de la phase liquide et de connaître, après dosage de l'élément métallique étudié la concentration résiduelle de cet élément en solution.

La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément (correspondant à la différence des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) ou encore le pourcentage de l'élément éliminé (correspondant aux rapports des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) en fonction du temps.

Les cinétiques après une phase d'élimination plus ou moins rapide, selon les conditions expérimentales et le type de matériau adsorbant montrent un plateau consécutif à la mise en place d'un équilibre chimique. Quelques fois, la phase d'élimination rapide est suivie d'un pseudo-plateau traduisant une élimination plus lente. Cette phase est souvent liée à un autre mécanisme d'élimination ou à la diffusion de l'élément dans les pores internes du matériau.

Ho et al. [32], en étudiant l'élimination de nickel par de la tourbe, affirment que le temps d'équilibre est dépendant de la concentration en ion nickel car les sites d'adsorption fixent probablement le nickel disponible plus rapidement pour les faibles concentrations en métal.

Ils constatent également pour les concentrations les plus élevées, une diffusion intraparticulaire où la formation de nouveaux sites, puisque la quantité d'ion métallique éliminée augmente avec la concentration initiale en métal.



La diminution du taux initial d'élimination suggère selon eux la formation d'une monocouche d'ion nickel sur la surface externe de l'adsorbant et une diffusion dans la surface interne des particules d'adsorbant à travers le film dû à l'agitation lors de l'expérience.

Certains auteurs comme W.Yun et al. [33], dans leur étude concernant le procédé d'élimination du chrome III par la lignine (déchet industriel), montrent que la cinétique d'élimination se réalise en deux étapes : une sorption rapide suivi d'une sorption lente et progressive.

Ils expliquent que la sorption rapide est due à la vitesse du transfert des cations métalliques de la solution vers l'adsorbant. La sorption lente est due à la lenteur des ions métalliques à l'inter-particule des pores de l'adsorbant.

Ils constatent que l'adsorption de ce cation métallique s'effectue principalement à travers un échange ionique à l'intérieur de la sphère du support adsorbant et que le paramètre le plus influençant dans cette adsorption est le pH du milieu.

Quek et al. [34], cherchent à quantifier les changements d'adsorption avec le temps. Ils utilisent alors des modèles cinétiques et traditionnellement connus telle que l'équation de premier ordre de Lagergren.

Ce modèle est défini par la relation suivante :

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e - q_{lag}} = -k_{lag} t \quad (I-14)$$

# **Chapitre II :**

## Partie expérimentale

Dans cette partie nous allons définir les différentes techniques et analyses utilisées pour la purification et la caractérisation du kaolin. Ensuite, nous présentons la méthode de dosages du cation considéré et les différents protocoles et condition expérimentaux.

### 2.5 Préparation de l'adsorbant

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot du kaolin provenant de djebel edbagh /Guelma. La préparation est effectuée selon la démarche suivante :

#### 2.5.1 Etape préliminaire

Les échantillons ramenés de djebel edbagh sous forme de bloc sont broyés et tamiser à une granulométrie inférieure à 200 $\mu$ m. Ces deux opérations ont été réalisées au laboratoire « matière première » de Urasm/CRTI ANNABA.

#### 2.5.2 purification

Dans cette étape, les échantillons broyés et tamisés sont soumis à plusieurs lavages. Le premier lavage se fait à partir d'une solution à base de chlorure de sodium. Il consiste à éliminer toutes les phases cristallines [1-2]. Ce traitement est suivi directement par d'autres lavages avec de l'eau bidistillée pour l'élimination des sels résiduels [3].

- ) **Lavage par une solution sodique** : les échantillons de kaolin de masse 50g sont mis dans un bécher de 2 litres remplis de solution de chlorure de sodium et l'ensemble est relié à un agitateur à hélices. La vitesse d'agitation est de 200tr/min, le temps d'agitation est compris entre 3 et 5 heures. Dans les mêmes conditions opératoires deux autres échantillons de kaolin sont traités en parallèle. Les échantillons solides sont obtenus soigneusement par filtration directe. Les échantillons du kaolin sont obtenus par filtration. Le temps d'agitation dépend de l'homogénéisation complète de la solution
- ) **Lavage intermédiaire** : les échantillons obtenus de la première étape sont soumis à un lavage à l'eau bidistillée sous agitation forte (500tr/min) pendant deux heures et puis à un autre lavage de faible agitation (100tr/min) pour une même durée. Les échantillons du kaolin lavés sont aussi obtenus par filtration sur papier filtre adéquat [4].
- ) **Lavage par centrifugation** : les échantillons du kaolin issus de la dernière étape sont soumis à un dernier lavage par centrifugation à 1500tr/min. La centrifugeuse est occupée de 20 postes tubes de volume de 10ml, chaque tube est à moitié rempli d'eau la masse du kaolin utilisée dans chaque tube est de 0,5g [1-2-3].

#### 2.5.3 Séchage

Les échantillons du kaolin obtenus à la fin de chaque étape de lavage sont séchés à 40 °C pendant 24 heures. Ils sont conservés dans des flacons en verre teintés pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques [2-3-5].

#### **2.5.4 Préparation de l'échantillon**

Les échantillons purifiés sont encore broyés et tamisés selon nos conditions opératoires. Ensuite ils sont pesés pour la réalisation de nos travaux, c'est-à-dire des échantillons de 0,5 g pour la mesure du point de charge zéro (PZC) et des échantillons de 1g pour le procédé d'élimination. Tous les échantillons sont étuvés à 105°C et conservés dans des flacons en verre teintés [6].

Par ailleurs, la purification du kaolin de Guelma a été réalisée par d'autres ajouts et d'autres procédés. S.Mellouk et al [7], ont purifié le kaolin par l'ajout d'une solution d'acétate saturée dans un système d'agitation à température ambiante. Belmoukh et al [8], ont purifié le kaolin en ajoutant de l'eau oxygénée.

### **2.6 Méthodes de caractérisation du solide**

Les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser le kaolin purifié sont :

#### **2.6.1 Caractérisation par fluorescence X (FRX)**

##### **2.6.1.1 Analyse par fluorescence X (FRX)**

Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Le rayonnement de fluorescence X collimaté en un faisceau de rayons parallèles tombe sur le cristal analyseur. Celui-ci diffracte ces rayonnements selon des angles liés à la longueur d'onde de chaque raie par la loi de Bragg. L'électronique de mesure permet de séparer les raies de premier ordre des raies de second ordre. Deux types de montage du cristal analyseur sont à envisager selon la forme du cristal, plan ou courbe [9]. La technique comprend trois parties : une source d'excitation, un détecteur et un analyseur de rayonnement [9].

##### **2.6.1.2 Préparation de l'échantillon**

L'opération consiste à dissoudre l'échantillon solide dans un creusé en carbone vitreux avec un mélange de composé constitué de tétraborate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à 75%, oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}_3$  à 20,9% et oxyde de borate  $\text{B}_2\text{O}_3$  à 3.5%. Ce fondon est appelé fluoside 21.

Après la mise en solution de notre solide une fusion est réalisée à 1100 °C pendant 10 minutes suivie d'une coulée et ainsi l'échantillon est prêt à être analysé [10].

### **2.6.1.3 L'Analyse du kaolin purifié**

L'analyse élémentaire du kaolin a été réalisée avec une fluorescence X (FRX) de modèle siemens SRS 3000. Les valeurs des paramètres d'analyse utilisés pour l'identification de la composition chimique des échantillons de kaolin sont présentés dans l'annexe 8. L'analyse des échantillons a été réalisée au laboratoire de chimie URASM/CRTI ANNABA.

### **2.6.2 Caractérisation par diffraction X (DRX)**

#### **2.6.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux [11]. Elle consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X dont on regarde l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace.

#### **2.6.2.2 Préparation de l'échantillon**

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau MilliQ sont déposées sur des lames de verre (30 x 45 mm<sup>2</sup>) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations.

Ainsi, les feuillets de l'échantillon sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001. Après 24 heures de séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame [12].

#### **2.1.2.1 Analyse du kaolin purifié**

Les essais ont été réalisés à l'URMA/CRTI Annaba.

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique Siemens D5000, travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre (1,54056 Å) et comprenant un monochromateur arrière, permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2 mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm.

Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation ( $0,01^\circ \cdot s^{-1}$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Le domaine observé de l'angle est compris entre  $2^\circ$  et  $80^\circ$  pour le kaolin purifié.

### **2.6.3 Surface spécifique B.E.T.**

Les mesures de la surface spécifique du kaolin étudié ont été effectuées à l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El-Bahri EMP (Alger). L'appareil utilisé est un dispositif COULTRONIC Micrométrics 2100 E, dont la précision ne dépasse pas 1%.

Le modèle de surface spécifique BET [BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (1938)] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [13]. Il est basé sur 3 hypothèses principales :

- ) l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz adsorbé
- ) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ) le nombre de couches de gaz adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante du gaz étudié.

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide [14].

L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée.

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide [15,16].

## **2.7 Dosage des cations métalliques**

Le choix d'une méthode analytique de dosage est avant tout conditionné par la nature de l'échantillon à analyser, par la concentration présumée de l'analyse et par les interférences potentielles dues à la matrice.

Parmi toutes les techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution, la plus répandue est la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Cette méthode est souvent appliquée à l'analyse de traces dans des milieux très variés comme l'analyse de métaux ou de métalloïdes dans des fluides biologiques, l'analyse d'échantillons géologiques, l'analyse d'effluents industriels, etc.

Le dosage du nickel a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique [17] à l'aide d'une lampe de cathode creuse mono couche, utilisant la flamme oxydante : air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les paramètres de réglage adoptés sont recommandés par Perkin Elmer [18].

## **2.8 Protocoles expérimentaux**

### **2.8.1 Dispositif expérimental**

Le protocole opératoire, se traduit par la dispersion d'une quantité bien déterminée du kaolin préparé dans un bêcher contenant chrome III sous forme de solution synthétique, obtenu séparément par la dissolution du nitrate de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 7\text{H}_2\text{O}$ .) dans l'eau distillée.

L'ensemble est relié à un dispositif comportant un indicateur de température et de la vitesse d'agitation. L'agitation est assurée par un agitateur à hélices et la température est mesurée par thermomètre.

L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par l'ajout de l'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique. La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements de cinq millilitres pour un intervalle de temps de 05 minutes.

Les échantillons recueillis sont conservés éventuellement à 4°C afin de respecter les conditions opératoires du dosage par la absorption atomique.

**Nb** : Le nombre d'échantillons pour chaque solution préparée est limité à six prélèvements pour la conservation de la concentration initiale.

### **2.8.2 Cinétique d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité maximale que peut fixer le kaolin après un temps de contact de 24 heures sous agitation. Ce temps serait nécessaire pour que s'établisse un équilibre thermodynamique adsorbant-adsorbé [19]. Les concentrations des solutions métalliques, les masses du kaolin et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

Les conditions expérimentales utilisées sont citées ci-dessous :

#### **Mesure du temps d'équilibre :**

- )  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;
- )  $V_{\text{agitation}}$ : 100 tr/min;
- ) pH: 5,4; T: 20°C;
- ) Granulométrie : 150  $\varnothing$  kaolin < 200  $\mu\text{m}$ ;
- )  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g

#### **Optimisation de la vitesse d'agitation du milieu:**

- )  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;
- )  $V_{\text{agitation}}$ : 50, 100, 150, 200, tr/min;
- ) pH: 5,4 ; T: 20°C;

) Granulométrie : 150  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ ;

)  $M_{\text{kaolin}} : 1 \text{ g}$

### **Optimisation du pH du milieu:**

)  $C_{\text{initiale}} : 30 \text{ mg/L}$ ;

)  $V_{\text{agitation}} : 150 \text{ tr/min}$ ; pH: 2,5; 4,3; 5,4;

) T: 20°C;

) Granulométrie : 150  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ ;

)  $M_{\text{kaolin}} : 1 \text{ g}$

### **Optimisation de température du milieu:**

)  $C_{\text{initiale}} : 30 \text{ mg/L}$ ;

)  $V_{\text{agitation}} : 150 \text{ tr/min}$ ;

) pH: 4,3; T: 20°C;

) T: 20, 30, 40 et 60°C;

) Granulométrie 150  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ ;

)  $M_{\text{kaolin}} : 1 \text{ g}$

### **Optimisation de la granulométrie du solide:**

)  $C_{\text{initiale}} : 30 \text{ mg/L}$ ;

)  $V_{\text{agitation}} : 150 \text{ tr/min}$ ;

) pH: 4,3;

) T: 20°C;

) Granulométrie :  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$ , 100  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 150 \text{ }\mu\text{m}$ , 150  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ ;  
200  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 300 \text{ }\mu\text{m}$ ,

)  $M_{\text{kaolin}} : 1 \text{ g}$

### **Mesure de la capacité maximale adsorbé :**

)  $C_{\text{initiale}} : 10, 20, 30, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 \text{ et } 100 \text{ mg/L}$ ;

)  $V_{\text{agitation}} : 150 \text{ tr/min}$ ;

) pH: 4,3;

) T: 20°C;

) Granulométrie : 100  $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 150 \text{ }\mu\text{m}$ ;

)  $M_{\text{kaolin}} : 1 \text{ g}$

### **Isotherme d'adsorption :**

$V_{\text{agitation}} : 1500 \text{ tr/min}$ ;

pH: 4;



T: 20°C;

Granulométrie : 150  $\text{\AA}$   $\text{\AA}_{\text{kaolin}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ ;

$M_{\text{kaolin}}$  : 1 g

# **Conclusion Générale**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du chrome sur le kaolin de Guelma. À cet effet deux grands axes ont été réalisés, la caractérisation du kaolin et l'étude complète de l'adsorption en mode statique.

Le passage à ces deux étapes est réalisé après une étude bibliographique approfondie d'éléments à dépolluer, sur le procédé d'adsorption, ainsi que du kaolin.

Les différents moyens d'investigations employées dans ce travail sont la fluorescence x, la diffraction x.

La préparation du kaolin a été réalisée en plusieurs parties : la préparation préliminaire, la purification et la préparation de l'échantillon à traiter. Il est important à citer que le lavage du kaolin a été réalisée par une solution sodique. Bien évident que ce lavage a été suivi par un deux lavages à l'eau bidistillé (lavage en mode statique et un lavage par centrifugation).

L'étude de la caractérisation du kaolin par la fluorescence X a montré qu'il est constitué en majorité d'alumine, de silice et une petite quantité de quartz. Ce constat est aussi justifié par la spectroscopie d'infrarouge et de la diffraction X.

Une partie importante du travail, a consistait à caractériser les capacités d'adsorption du kaolin dans les expériences batch destinées à l'étude cinétique de l'adsorption des cations considérés.

Dans cette dernière, une étude complète des paramètres influençant a été réalisée. Les résultats obtenus ont montré que le kaolin traité a une capacité d'adsorption expérimentale de l'ordre de 39.39 mg/g du chrome III.

Nous avons montré aussi que le kaolin est plus sensible aux solutions initiales à faible concentration, où le rendement est égal à 96,2 %. Ce résultat a été de même démontré lors du calcul des paramètres de Langmuir pour la valeur de  $1/n$  ( $1/n < 1$ ).

Les différents paramètres utilisés dans ce procédé en mode statique sont la vitesse d'agitation, le pH du milieu, la granulométrie du kaolin, la température du milieu et la concentration initiale.

La représentation des isothermes par les modèles les plus employés, Langmuir et Freundlich, a montré une meilleure précision de Langmuir, mais surtout vers le plateau final. L'accord expérience - modèle dans la partie initiale des courbes est moins bon. Nous pouvons penser à apporter quelques améliorations qui inévitablement augmenteront le nombre de paramètres à ajuster.

Le calcul du rapport  $R_L$  (l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat) a montré que le kaolin possède une bonne capacité d'adsorption, par le fait que la valeur du rapport  $R_L$  calculée pour chaque cation métallique en mono adsorption à différentes concentrations initiale tend vers des valeurs minimales (en direction du zéro).

## RÉFÉRENCES

- [1] J.C. MIRANDA-TREVINO , C. A. Coles , *Appl. Clay Sci.* 23, 133-139, 2003.
- [2] R.A. SCHOONHEYDT, C.T. JOHNSTON, *Handbook of Clay Science, Development in Clay science*, vol.1, Elsevier, The Netherlands, 87-113, 2006.
- [3] G.S.GUPTA, S.P.SHUKLA, G.PRASAD, V.N.SINGH, *Environ. Technol.* 13, 925–936, 1992.
- [4] B.K. NANDI, A. GOSWAMI, M.K. PURKAIT, *Applied Clay Science*, 2008.
- [5] P.CANIZARES, F.MARTINEZ, M.A.RODRIGO, C.JIMENEZ, C.SAEZ, J.LOBATOPart I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters ; *Separation and Purification Technology* 60 , 155–161, 2008
- [6] A. BOULMOKH, Y. BERREDJEM, K. GUERFI ET AEK. GHEID, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*14, (2004) 155- 165.
- [7] X. DAUPLEY, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Géologie de l'Ingénieur, 2004.
- [8] H.G. MONTES, X. DAUPLAY, L. MARTINEZ, S. ESCOER, ET D. ROUSSET, *Applied Clay Sci.* 25, (2004) 187-194.
- [9] J.C. MIRANDA-TREVINO, C.A. COLES, *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 133-139.
- [10] X.S. WANG, J. HUANGA, H.Q. HU, J. WANG, Y.QIN , *Journal of Hazardous Materials* 142, (2007) 468-476.
- [11]D.P. TIWARI, D.K. SINGH, D.N. J. SAKSENA, *Environ. Eng.* 121 (1995) 479.
- [12] K.A. KRISHNAN, A. SHEELA, T.S. ANIRUDHAN, , *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 78 (2003) 642-653
- [13] H. UCUN, Y.K. BAYHAN, Y. KAYA, O.F. ALGUR, *Desalination* 154(2003) 233-238.
- [14] J.D. Merifield, W.G. Davids, J.D. MacRae, A. Amirbahman, *Water Res.* 38 (2004) 3132-3138.
- [15] H.A. ELLIOT, C.P. HUANG, *Water Res.* 15(1981) 849.
- [16] R N. YONG AND T. W. SHEREMATA, *Geotech. Journal* 28 (1991) 378-387.
- [17] K.P YADAVA, B.S.TYAGI, V. SINGH , *J. Env. Tech. Lett.* 9 (1988) 1233-1244.
- [18] M.P. ELIZALDE-GONZALEZ, J. MATTUSCH, W.D. EINICKE, R.WENNRICH, *Chem. Eng. J.* 81 (2001b) 187-195.
- [19] T. CHOUCANE, M. YAHI, A. BOUKARI, A. BALASKA, S. CHOUCANE *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (8) (2016) 2825-2842
- [20] D. GHOSH, K. G. BHATTACHARYYA, *Appl. Clay Sci.* 20(2002) 295-300.
- [21] D. SATAPATHY, G.S. NATARAJAN, *Adsorption* 12 (2006) 147-154,.
- [22] M. ERDEM, A. OZVERDI, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 259-264,.
- [23] O. GERCEL, H.F. GERCEL, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 289-297.
- [24] A.S. O' ZCAN, A. O' ZCAN, *J. Coll. Interf. Sci.* 276 (2004) 39-46.
- [25] M. O ZACAR, I.A. S, ENGIL, *Environ. Geol.* 45 (2004) 762-768.

- [26] L.M. SUN, F. MEUNIER, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, 2003.
- [27] F. PERINAU, J. MOLINIER, K. FARAG, J. of Chem. Eng. 60 (1982) 377-383.
- [28] T. CHOUCANE, S. CHOUCANE, A. BOUKARI, A. MESALHI J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 924-941.
- [29] M. DOGAN AND M. ALKAN, J. Colloid Interf.Sci., 267 (2003) 32–41.
- [30] F.A. ABU AL-RUB, M. KANDAH, N. AL-DABAYBEH, Eng. Life. Sci., 2 (2002) 111-116.
- [31] F. AL MARDINI , thèse de l'université de Poitiers France, 2008.
- [32] Z. AKSU, Process Biochem. 38 (2002) 89-99.

## Références partie bibliographiques

- [1] M.C.P.A. Moura. Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [2] J.C. BOEGLIN, Lutte contre la pollution de l'eau : Inventaire des traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris (France), 2001.
- [3] C. BLIEFERT, R.PERRAUD. Chimie de l'Environnement, Air, Eau, Sols, Déchets, De Boeck, 2003.
- [4] G. Keck, E. Vernus, Déchets et risques pour la santé, Techniques de l'Ingénieur, Paris, France, 2000.
- [5] R. S. JIMENEZ, S. M. D. BOSCO, W. A. CARVALHO. QUÍM. NOVA, 27(1), 1-5, 2004.
- [6] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique, RAPPORT N°26, France, 2001-2002.
- [7] P. MIRAMAND, D. FICHET, D. BENTLEY, J. C. GUARY, F. CAURANT. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, Vol. 327 (4), 259-264, 1998.
- [8] K. MOUSTAID, B. NASSER, I. BAUDRIMONT, R. ANANE, M.EL IDRISSE, AB. BOUZIDI, E.E. CREPPY. Comptes Rendus Biologies, Vol. 328 (3), 281-289, 2005.
- [9] M. ARNAC, C. LASSUS. Water Research, Vol.19 (6), 725-734, 1985.
- [10] P. COLLON, R. FABRIOL, M. BUÈS. Comptes Rendus Geosciences, Vol. 336 (10), 889-899, 2004.
- [11] X. MENG, G.P. KORFIATIS., S. BANG, K W. BANG. Toxicol. Lett., 133, 103-111, 2002.
- [12] S. MAUCHAUFFÉE, E. MEUX, M. SCHNEIDER. Technology, Vol. 62 ( 2,1 ), 394-400, 2008
- [13] X.MENG, S.BANG, G.P. KORFIATIS. Water Res., 34, 1255-1261, 2000.
- [14] M.KARTHIK, N. DAFALE, P. PATHE, T. NANDY. Journal of Hazardous Materials, Vol 154 ( 13-15), 721-730, 2008.
- [15] E. MARAÑÓN, L. CASTRILLÓN, Y. FERNÁNDEZ-NAVA, A. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ. Journal of Hazardous Materials, Vol. 156, (13, 5), 538-544, 2008.
- [16] A. MONTIEL. Revue Française des Laboratoires, Vol. 2004 (364), 45-49, 2004.
- [17] S. BASU, S. MOULIK. Desalination, Vol. 47 (1-3), 335-342, 1983.
- [18] A.M SANCHI, R. O'RYAN, O. PEREZ, Proceedings of the Santiago Symposium, IAHS publ., 260, 17-25, 1998.
- [19] D. CLIFFORD, C.C. LIN, Arsenic (III) and arsenic (V) removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, EPA/600/S2-91/011, U.S. EPA, 1991.
- [20] A. THEKKEDATH, W. M. NACEUR, K. KECILI, M. SBAI, A.ELANA, L.AURET, HE. SUTY, C. MACHINAL, M. PONTIÉ. Comptes Rendus Chimie, Vol. 10 (9), 803-812, 2007.
- [21] M. JEROME, Thèse de Doctorat, LIMOGES (France), 2001.
- [21] M.A.DIA, S.MAMBAYE LO, M.PONTIE, H.BAGAN, C.K.DIAWARA, M.RUMEAU. Comptes Rendus Chimie, Vol. 9 (10), 1260-1267, 2006.
- [23] E.KORNGOLD, N.BELAYEV, L. ARONOV. Desalination, 141, 81-84, 2001.

- [24] F. TESTARD, L. BERTHON, T. ZEMB. *Comptes Rendus Chimie*, Vol.10 (10-11), 1034-1041, 2007.
- [25] N. MESSIKH, M.H. SAMAR, L. MESSIKH. *Desalination*, Vol. 208 (1-3, 5), 42-48, 2007.
- [26] G.M. CKAY, J. STEFEN, J.H.R. WALTERS. *Ind. Eng. Chem. Process*, 23, 221-226, 1984.
- [27] S.J. GREGG, K.S. SING. Academic Press, London, 1982.
- [28] M.D. LEVAN, G. CARTA, M.Y. CARMEN. *Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1997
- [29] D.W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley Interscience, New York, 1974.
- [30] C. MANOLA. thèse de doctorat, N° d'ordre : 2479 ; 13-17, 2007.
- [31] J. KÄRGER, D.M. RUTHVEN. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [32] Y. S. HO, D. A. JOHN WASE, C. F. FORSTER. *Water Research*, Vol 29 (5), 1327-1332, 1995.
- [33] Y. WU, S. ZHANG, X. GUO, H. HUANG. *Bioresource Technology*, Vol 99 (16), 7709-7715, 2008.
- [34] S.Y. QUEK, B. AL-DURI, D.A.J. WASE, C.F. FORSTER. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol 76, (1), 50-54, 1998.
- [35] M. BAGANE, S. GUIZA, , *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol 25 (8) , 615-625, 2000.
- [36] AN .FUQIANG, GAO .BAOJIAO, FENG .XIAOQIN. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157( 2-3, 15), 286-292, 2008.
- [37] L.M SUN, F.MEUNIER. *Les Technique de l'Ingénieur , Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J 2 730, 2003.
- [38] A. PISCOPO. Thèse de l'Université de Metz, France, 2002.
- [39] C.MORENO-CASTILLA, *Materials, Carbon*, 42, 83-94 , 2004.
- [40] H.W.VAN RIEMSDUK, C. M. DE WIT JOHANNES, L. J. MOUS SIPKO, K. KOOPAL LUUK, D. G. KINNIBURGH. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vo 183 ( 1, 15 ), 35-50, 1996.
- [41] O. LIETARD. Thèse, Nancy, INP Lorraine , 280, 1977.
- [42] S. CAILLERE, S. HENIN, M. RAUTUREAU, *Minéralogie des argiles*, Paris, Masson, 189, 1982.
- [43] PAULING L. *Nature de la liaison chimique*. Paris, PUF, 949, 112.
- [44] A. PAUL , *Cours de Chimie Physique*. Paris Bordas, 506 , 1992.
- [45] H. WANNER, Y. ALBINSON, O. KARNLAND, E. WIELAND, P. WERSIN, AND L. CHARLET, *The acid/base chemistry of Montmorillonite*. *Radiochimica Acta*. 66/67, 157-162, 1994.
- [46] M.J. AVENA AND C.P. DE PAULI. *J. Colloid Interf. Sci.* 202, 195-204, 1998.
- [47] M.H. BRADBURY, B. BAEYENS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2325-2334, 2002
- [48] E. TOMBACZ, M. SZEKERES. *Applied Clay Science* 27, 75-94, 2004.
- [49] M.J. ANGOVE, B.B. JOHNSON, J.D. WELLS. *J. Colloid Interf. Sc.* 204, 93-103, 1998.
- [50] F. J. HUERTAS, L. CHOU, R. WOLLAST. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62: 417-431, 1998.
- [51] Q. DU, Z. SUN, W. FORSLING, H. TANG, *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221-231, 1997.
- [52] V.A. SINITSYN, S.U. AJA, D.A. KULIK , S.A. WOOD. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 182-194, 2000.



- [53] E.WIELAND, W.STUMM. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3357-3363, 1992.
- [54] B.K. SCHROTH, G.SPOSITO. *Clays and Clay Minerals* 45, 85–91, 1997.
- [55] D. B. WARD, P. V. BRADY. *Clays Clay Minerals*, vol 46, 453-465, 1998.
- [56] P .FOURNIER. Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 207, 2002.
- [57] J.GANOR, J.CAMA , V.METZ. *J. Colloid Interf. Sci.*, 264: 67-75, 2003.
- [58] J .CAMA, V.METZ, J. GANOR, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3913-3926, 2002.