

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR, ANNABA



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة باجي مختار- عنابة

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Magister** en chimie physique  
**Option : Catalyse**

# Thème

Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions  
métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la  
région de Annaba

Présenté par : Melle DJEFFAL Lemya

Directeur de Mémoire : M. MESSALHI Abdelrani MC Université de Annaba

DEVANT LE JURY

Président	M : N.AOUF	Pr Université de Annaba
Examineurs	M : M.ABBESSI	Pr Université de Annaba
	M : R.REHAMNIA	MC Université de Annaba
	M : A.MIZANE	MC Université de Annaba

Année 2007-2008

## Résumé

Le kaolin hydrothermal de la région de Guelma (Algérie), a été choisi comme adsorbant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu aqueux. À l'état brut comme à l'état purifié, ce kaolin a montré des caractéristiques favorables à l'élimination des ions étudiés, avec une plus grande affinité pour le cation à une température de  $25^\circ\text{C}$  : mg de  $\text{Cu}^{2+}$  contre mg de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  peuvent être fixés par gramme de solide brut, tandis que sur le kaolin traité, on a observé une adsorption de mg/g de  $\text{Cu}^{2+}$  et mg/g de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

L'adsorption des ions étudiés serait soumise à un régime chimique, et représente un caractère exothermique. Le modèle de Langmuir semble mieux convenir que le modèle de Freundlich à la fixation des ions étudiés sur le kaolin brut et purifié, et nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du kaolin qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir le cation  $\text{Cu}^{2+}$  ou l'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en monocouche.

## Abstract

The hydrothermal kaolin of the area of Guelma (Algeria), was selected as adsorbent of the ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in aqueous medium. In the rough state as in a purified state, this kaolin showed favourable characteristics to the elimination of the studied ions, with a greater affinity for the cation at a temperature of  $25^\circ\text{C}$  : mg of  $\text{Cu}^{2+}$  against mg of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  can be fixed per gram of rough solid. While on the treated kaolin, one observed an adsorption of mg/g of  $\text{Cu}^{2+}$  and mg/g of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . The adsorption of the studied ions would be subjected to a chemical mode, and represents an exothermic character.

Langmuir's model seems to be more appropriate than the Freundlich's model for the fixing of the studied ions on the rough and purified kaolin, and informs us about the nature and the texture of the surface of the kaolin which would be homogeneous, with sites energetically identical, able to receive the  $\text{Cu}^{2+}$  cation or the  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anion into mono layer.

أختير الكاولين المكون تحت حرارة المياه لمنطقة قالمة (الجزائر)، لإدمصاص الأيونات  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  في وسط مائي.

على حالته الطبيعية أو المنقاة، تبين أن الكاولين المستخدم له خصائص إيجابية لإزالة الشوارد المدروسة مع تجاوب كبير بالنسبة لكتيون في درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ : ملغ من  $\text{Cu}^{2+}$  و ملغ من  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  بإمكانها الإدمصاص على سطح غرام واحد من الكاولين الطبيعي، أما بالنسبة للكاولين المنقى، لاحظنا إدمصاص لـ 2 ملغ / غ من  $\text{Cu}^{2+}$  و 2 ملغ / غ من  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .  
إدمصاص الأيونات المدروسة سيكون خاضع لنظام كيميائي، ويمثل خاصية ناشر للحرارة. تبين أن نوع لنغمير ملائم أكثر من نوع فراندلتش لتثبيت الأيونات المدروسة على سطح الكاولين الطبيعي والمنقى وينبئنا بطبيعة سطح الكاولين التي ستكون متجانسة مع مواقع إدمصاص متكافئة طاقويا، قادرة على إدمصاص الكاتيون  $\text{Cu}^{2+}$  والأيون  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  في طبقة واحدة.

La présence de métaux lourds dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba (Algérie), est à l'origine de la pollution des eaux de surfaces ainsi que des problèmes rencontrés au cours de leurs traitements de potabilisation. Au regard des normes antipollution qui limitent les teneurs des différents polluants dans les eaux de rejet industriels à des taux de plus en plus faibles, il est devenu nécessaire de mettre en œuvre des procédés simples et peu coûteux, capables de répondre à ces exigences.

Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général et les argiles en particulier. Cette propriété, est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenus dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé,.... Le kaolin de la région de Guelma fait partie de cette catégorie de solides. Son abondance lui vaut actuellement d'être utilisé dans l'industrie des céramiques, mais son utilisation dans la lutte antipollution, peut également être envisagée en raison de sa non toxicité.

Le principe consiste à fixer sur le solide, des éléments traces métalliques (ETM), susceptibles d'être présents dans les eaux de rejet industriel, qui représentent un grand danger pour l'environnement. Leur élimination par une méthode simple et peu coûteuse est ainsi devenue une nécessité tant sur le plan économique que celui de la lutte antipollution et suscite un intérêt croissant chez les industriels. En effet, depuis quelques années, la législation impose la purification des eaux usées issues des circuits de lavage ou de refroidissement des installations de fabrication.

Les méthodes utilisées actuellement pour la purification des eaux usées sont coûteuses et d'application difficile. On distingue : l'extraction par membrane émulsionnée [1], l'extraction par solvant [2], l'osmose inverse [3] et l'adsorption sur charbon actif [4]. L'utilisation de ce dernier qui est considérée comme un traitement de choix, reste freinée par le prix élevé du matériau adsorbant.

L'objectif de notre travail est d'étudier la capacité d'adsorption d'un matériau disponible et abondant, en l'occurrence un kaolin hydrothermal provenant du gisement de Debagh, (Guelma). Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ont été choisis pour représenter les métaux lourds hautement toxiques, contenus dans les effluents industriels liquides [3]. Leur comportement vis-à-vis du solide brut et purifié, a été étudié. Avant son utilisation,

le kaolin a été purifié au laboratoire à l'aide de différentes techniques physico-chimiques: lavage acide, pour éliminer les impuretés minérales, suivi d'une exposition aux ultrasons pour éliminer les oxydes métalliques et enfin une calcination à 250°C pour éliminer les composés organiques.

Les essais d'adsorption des ions métalliques ont été réalisés en mode statique (batch), en faisant varier la température et la vitesse d'agitation du milieu sorptionnel. Les mécanismes d'élimination des polluants, résultant de ce procédé, ont été déterminés à partir de leurs isothermes d'adsorption respectives.

Ce travail est divisé en deux grandes parties :

- une partie théorique où sont passées en revue les données récentes de la littérature sur les argiles, la présence des métaux lourds dans les milieux hydriques, leur toxicité et enfin des généralités sur le phénomène d'adsorption. Cette partie fait l'objet du premier chapitre.
- une partie expérimentale, faisant l'objet du second chapitre, où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre travail, suivis d'interprétations des phénomènes observés.

Enfin nous terminons notre présentation par une conclusion générale.

Chapitre I  
Partie bibliographique

# Première partie

## Les argiles

### **I. Généralités**

## I-1. Les argiles

Une argile est le produit de la décomposition de roche riche en feldspath. Le mot est cependant plus récent, il vient du grec Argilos qui veut dire blanc.

L'argile contient en outre des impuretés telles que des grains de quartz et d'autres minéraux, et surtout des oxydes métalliques qui lui donnent des couleurs variées.

Ses composants sont : l'oxyde d'alumine (environ 40 %), l'oxyde de silice (environ 46%) et l'eau (environ 14 %) [6].

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes (O) et (OH) mis en commun. La distance inter-réticulaire (d) sépare deux feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets.

D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges. Ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles) : plus elle est élevée, plus le sol peut absorber et désorber des cations [7].

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique).

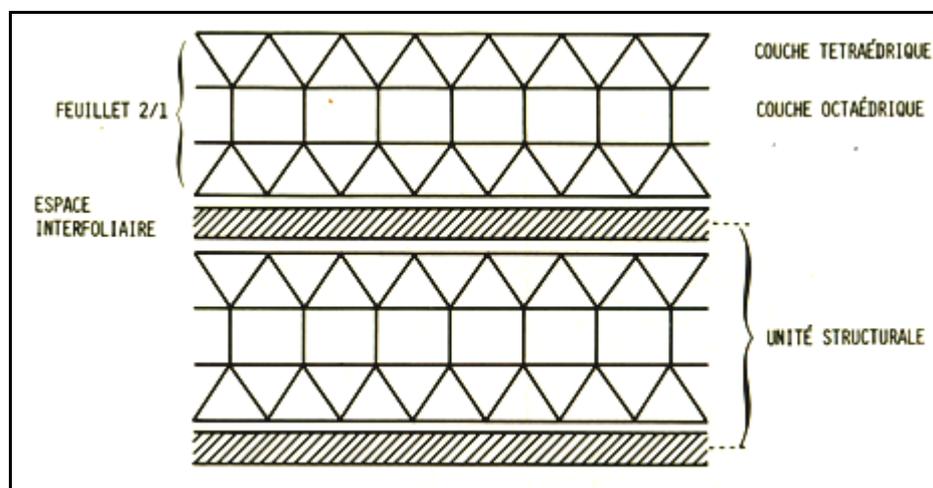


Figure 1: Représentation schématique d'une structure argileuse [6]

## **I-2. Types d'argiles**

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [8].

### **I-2-1. Argiles sédimentaires**

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur.

### **I-2-2. Argiles résiduelles**

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique.

## **I-3. Constitution des principales espèces d'argiles**

Il existe plusieurs grands groupes des minéraux. Parmi eux, trois sont définis par l'épaisseur de leurs feuillets, chacun correspondant à l'empilement d'un nombre variable de couches d'oxygènes et d'hydroxyles.

- ❖ les types dont le feuillet a une épaisseur de 7 Å : Sont formés de trois plans, un hexagonal et deux compacts. Nous trouvons par conséquent un plan de cations tétraédriques, et un plan de cations octaédriques.
- ❖ les types à 10 Å : constitués également par deux plans compacts d'oxygène, pris en sandwich par deux plans hexagonaux. Nous trouverons donc deux plans de cations tétraédriques et un plan de cations octaédriques.
- ❖ les types à 14 Å : constitués par un ensemble de quatre plans d'oxygènes ayant le même type que dans le schéma précédent. Chacun de ces ensembles étant séparé par deux couches d'hydroxyles compacts. Il y a donc deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques [6].

Tableau [I-1] : Formules des trois types d'argiles selon l'épaisseur des feuillets [6]

Type à 7Å* (kaolinite)	Type à 10 Å* (muscovite)	Type à 14 Å* (chlorite)
<p>6 O 4 Si 4 O / 2 OH 4 Al 6 OH</p>	<p>K 6 O 3 Si / 1 Al 4 O / 2 OH 4 Al 4 O / 2 OH 3 Si / 1 Al 6 O K</p>	<p>6 O 3 Si / 1 Al 4 O / 2 OH 6 Mg 4 O / 2 OH 3 Si / 1 Al 6 O 6 OH 4Mg / 2 Al 6 OH</p>
* : il s'agit ici des ions et non des éléments.		

#### I-4. Plasticité des argiles

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres. Les argiles présentent une plasticité excessive qui résulte de deux propriétés principales :

- la malléabilité : facilité de transformation par pétrissage ou moulage.
- la récite : permet à l'argile de garder la forme qui lui a été donnée.

La plasticité des argiles dépend :

- ◆ de la finesse et de la forme lamellaire des particules d'argile qui peuvent glisser les unes sur les autres sans se séparer.
- ◆ des propriétés colloïdales des argiles [9].

#### I-5. Impuretés dans les argiles

Les argiles sont rarement pures. Elles ont été souillées, soit en cours de sédimentation, soit au contact avec certaines couches telles que celles de lignite.

Quelques unes de ces impuretés auront une influence sur la plasticité. D'autres seront considérées comme « fondants », c'est-à-dire que même si elles ne seront pas elles mêmes fusibles, combinées avec des éléments de l'argile, elles formeront des éléments fusibles.

Ces impuretés sont :

- 1- La silice à l'état de quartz de grosseur très diverses,
- 2- Les fondants, sels de fer, de chaux, de magnésie et des alcalis,
- 3- Les matières organiques,
- 4- Le titane et le manganèse (en petites quantités),
- 5- Des corps à l'état colloïdal,
- 6- Des hydrates, généralement d'alumine,
- 7- De très faibles quantités de corps qui peuvent avoir une grande influence sur certaines caractéristiques de l'argile : des sulfures et sulfates, des chlorures, etc... [10].

### **I-6. Kaolin**

Argile blanche de plasticité, variable. Le kaolin est généralement friable et réfractaire. Il entre dans la composition des pâtes céramique et de la porcelaine dure. Son principal composant est la kaolinite. Le kaolin est un minéral, composé de silicates d'aluminium hydraté  $Al_2Si_2(OH)_4$ . Il conserve sa couleur à la cuisson, et tient son nom d'une colline en chine du nom de Kao-Ling qui veut dire « colline élevée ».

Il est présent sur tous les continents en abondance. Cependant il reste plus rare que l'argile rouge. La classification des kaolins est soumise à de nombreuses discussions. En fonction de leur genèse, on distingue deux origines du kaolin : primaire et secondaire [11].

### **I-7. Humidité du kaolin**

Dans le kaolin, l'eau existe sous deux formes différentes [8].

#### **I-7-1. Eau d'absorption (eau hygroscopique)**

C'est l'eau qui est retenue physiquement par adhérence aux particules argileuses. Elle ne rentre pas dans la formule du kaolin. Durant le chauffage, elle s'évapore sans aucune modification de sa forme cristalline. L'argile desséchée reprendra de l'eau très facilement. Cette teneur en eau est appelée « humidité de l'argile ».

### **I-7-2. Eau de constitution**

C'est l'eau indiquée dans la formule du kaolin. Quand on chauffe l'argile au dessus de 400°C, le réseau cristallin sera modifié et l'argile deviendra amorphe.

### **I-8. Influence de la température sur la structure du kaolin**

Vers 110°C, il y a l'évaporation de l'eau hygroscopique, quand on chauffe une argile kaolinique, ce qui provoque un resserrement des particules, et cause un retrait dit retrait de séchage. Ensuite l'argile se dilate régulièrement jusqu'à une température comprise entre 450 et 600°C, correspondant au départ de l'eau de constitution. Un départ brusque de l'eau engendre un retrait rapide avec une réaction endothermique [8].

### **I-9. Kaolinite**

Provenant de l'altération par l'humidité « kaolinisation » des roches à feldspaths et des granits. Ces roches se sont lentement chargées et saturées d'eau à l'échelle moléculaire sous l'effet de l'humidité avant de subir l'érosion.

La kaolinite se trouve dans les roches argileuses comme le kaolin ou dans les roches magmatiques. C'est une argile de type 1/1, qui signifie qu'un feuillet de kaolinite est formé de deux couches :

- ❖ Une couche octaédrique ;  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  (sept atomes pour six sommets plus l'aluminium au centre). Les OH et l'Oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- ❖ Une couche tétraédrique ;  $\text{SiO}_4$  (cinq atomes pour quatre sommets plus la silice au milieu). Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche [6].

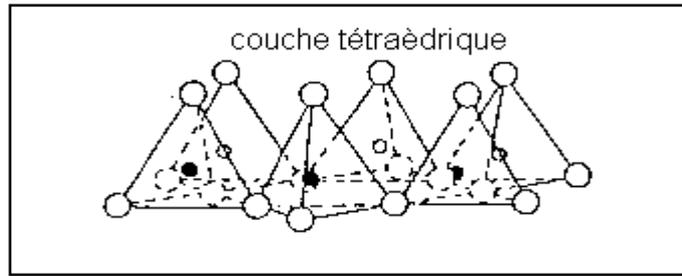


Figure 2 : représentation schématique d'une couche tétraédrique

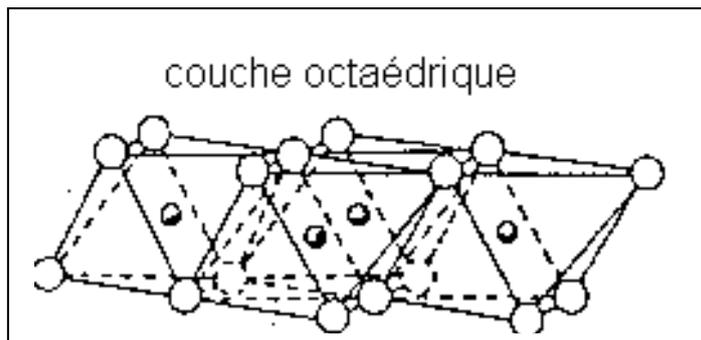


Figure 3: représentation schématique d'une couche octaédrique

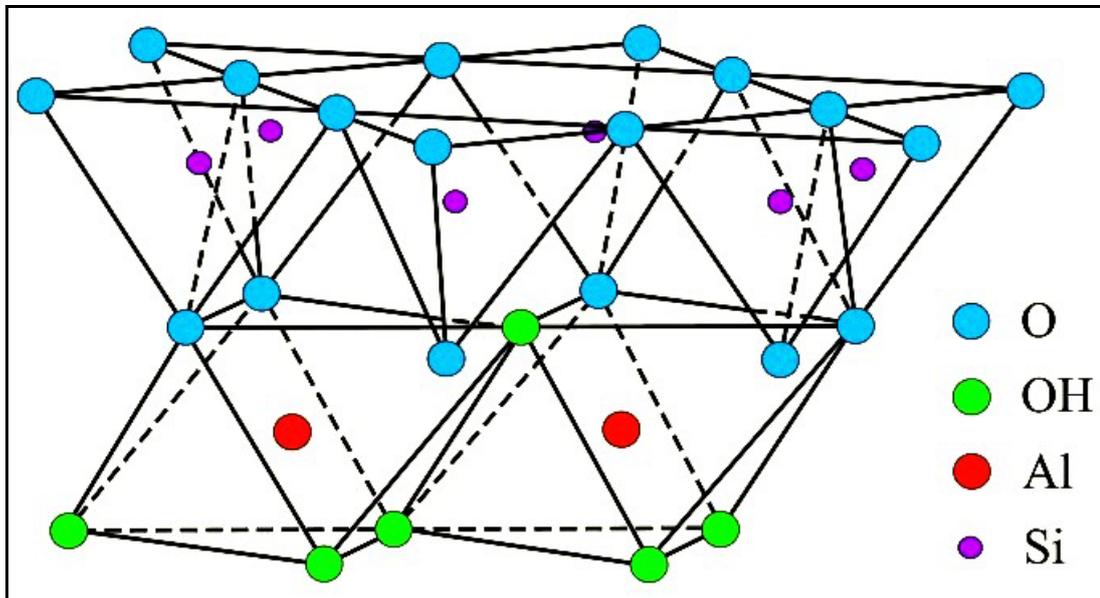


Figure 4: Représentation schématique d'une structure de kaolinite

## **I-10. Etude des argiles par les techniques de diffusion, d'interférences et de spectroscopie d'émission ou d'adsorption**

Le caractère de phyllites micro cristallisées des argiles en fait des minéraux très difficiles à étudier. Leur composition chimique complexe est souvent variable à l'échelle de la maille cristalline. Elle conduit à une grande variété des types de liaisons atomiques et complique considérablement les études théoriques. Néanmoins les récents développements des techniques utilisant les rayons X, la microscopie et la diffraction électronique, ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles .

La microscopie électronique est la seule technique permettant d'accéder aux images des microparticules d'argile. Elle fournit un moyen d'identification simple et rapide par sélection de famille de faciès.

Les techniques d'analyse spectroscopique (d'absorption ou d'émission) du rayonnement et de l'énergie des particules secondaires arrachées permettent l'analyse chimique non destructive et l'identification des liaisons atomiques existant dans l'échantillon.

Enfin les techniques d'analyse interférentielle des rayons X et des électrons, diffusés par les cristaux d'argiles, permettent d'accéder à leur structure cristalline [6]. Celle-ci, peut par ailleurs et pour des besoins spécifiques, être raffinée par des techniques physiques (résonance paramagnétique électronique, résonance magnétique nucléaire, diffusion des neutrons, effet Mössbauer, etc.....).

### I-11. Exemples de quelques états de surfaces de la kaolinite

La surface de la kaolinite varie selon les régions où elle se trouve. Ces différents clichés montrent différents états de surfaces des kaolinites ayant diverses origines.



Figure 5: Kaolinite du mont Ibity (Madagascar) observée en microscopie électronique à balayage par réflexion (x15 000) [6]

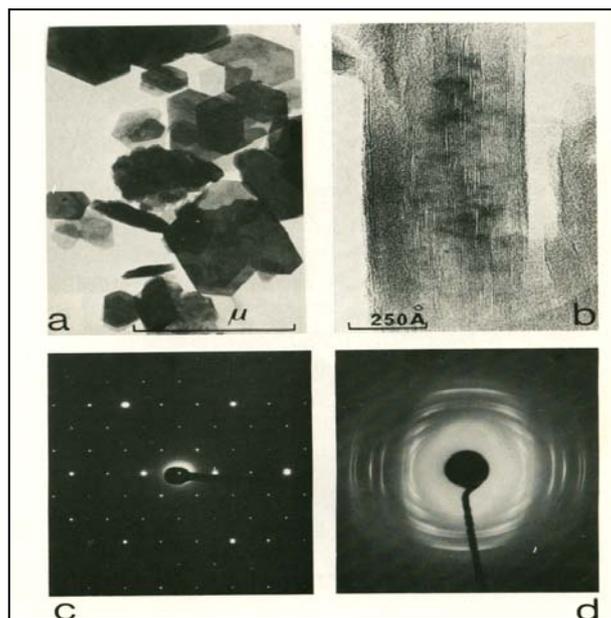


Figure 6 : différentes formes de surface de la kaolinite [6]

- a) particules de kaolinite de Géode.
- b) visualisation, par microscopie électronique en haute résolution, des feuilles dans la kaolinite très désordonnée.
- c) Micro diffraction électronique sur un monocristal de kaolinite.
- d) diffraction oblique sur un film orienté de kaolinite.

Deuxième partie  
Les métaux lourds

## **I-12. Généralités**

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 [c.-à-d.  $< 1\ 000 \text{ }\mu\text{g/g}$ ] [12,13].

## **I-13. Toxicité des métaux lourds**

Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents dans l'eau à l'état de traces, ils n'en restent pas moins dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Donc pour l'homme la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

Il existe plusieurs types de métaux lourds dont la toxicité est mortelle, comme le mercure qui se fait facilement absorber par la peau, les poumons, l'estomac et l'intestin, et provoque un affaiblissement du système immunitaire [14].

## **I-14. Impact des métaux lourds sur l'environnement**

### **I-14-1. Contamination des sols**

Les métaux lourds peuvent être fixés dans les roches et les sédiments. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infinies et elles n'ont aucune signification sur l'environnement mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes.

En outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [15].

### **I-14-2. Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux lourds dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustion à haute température, de fusions métallurgique, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont en fonction de leurs concentrations et de leurs compositions. Le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de

nombreux éléments dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [15].

### **I-14-3. Contamination de l'eau**

Il est assez difficile de prévoir des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformation (oxydation, réduction, complexation, etc..). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet la migration des métaux lourds vers les nappes phréatiques est fonction de plusieurs paramètres :

- La forme chimique initiale du métal,
- La perméabilité du sol et du sous sol,
- La porosité du sol,
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- Le potentiel redox du sol,
- La composition minéralogique du sol,
- La teneur en matière organiques du sol [15].

Les principales sources de contamination de l'eau sont: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, les substances dangereuses utilisées dans l'industrie.

### **I-15. Impact des métaux lourds sur l'homme**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine, ou par inhalation).

Celles de diamètre supérieur à 20  $\mu\text{m}$  sédimentent, mais celles de diamètre compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  ont un impact sur le naso-pharynx. Celles de diamètre compris entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  sédimentent dans la trachée, et celles de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  atteignent les bronchioles et la circulation sanguine [15].

### **I-16. Normes et réglementations**

Du fait que chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds, des normes sont mises au point.

Des valeurs sont limitées pour minimiser la pollution des eaux superficielles :

- un débit relatif au cours d'eau concerné,
- une température qui doit être inférieure à 30°C,
- un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5 ou 9.5 s'il y a neutralisation [15].

Tableau [I-2] : Normes Françaises de rejet des effluents selon l'arrêté du 2 février 1998

Cyanures	0.1 mg/l si le rejet dépasse 1kg/j
Chrome hexavalent et composés	0.1 mg/l si le rejet dépasse 1g/j
Plomb et composés	0.5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Cuivre et composés	0.5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Chrome et composés	0.5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Nickel et composés	0.5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Zinc et composés	2 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j
Manganèse et composés	1mg/l si le rejet dépasse 10 g/j
Etain et composés	2 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j
Fer, aluminium et composés	5 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j

### I-17. Le cuivre

À température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique après l'argent. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique. Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé. Il a joué un rôle des plus importants dans le développement des civilisations, trouvé son origine dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, qui lui a donné son nom : Aes Cyprium. Les anciens représentèrent le cuivre par le symbole ♀, forme modifiée du hiéroglyphe égyptien signifiant "pour la vie", marquant ainsi la pérennité du cuivre.

Tableau [I-3]: Propriétés générales, atomiques et physiques du cuivre

<b>Données Générales</b>	
Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique	8920 kg/m <sup>3</sup>
Couleur	Cuivré, métallique
<b>Propriétés atomiques</b>	
Masse atomique	63.536 u
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
États d'oxydation	2, 1
Structure cristalline	Cubique face centrée
<b>Propriétés physiques</b>	
État ordinaire	solide
Température de fusion	1357.6 K
Énergie de fusion	13.05 kJ/mol

### **I-17-1. Présence du cuivre dans la nature**

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydé ou sulfurés. Il peut se trouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanure, ammoniacque, produits organiques, etc.).

### **I-17.2. Toxicité du cuivre**

Le cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes [16]. Par contre, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants, sachant que les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. On connaît des contaminations humaines et animales dès l'âge du bronze, autour notamment des anciennes mines de cuivre [17].

La toxicité du cuivre se manifeste par l'apparition de léthargie (sommolence) [18], associé au plomb, il semble pouvoir aggraver le risque de la maladie de Parkinson [19].

Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. Le cuivre n'est pas encore déterminé comme étant un élément cancérigène [14].

### I-18. Le chrome

Fut découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas- Louis Vauquelin, qui le nomma chrome (du grec chroma qui veut dire couleur), en raison des couleurs vives de ses composés. Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris argenté, il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est le septième élément le plus abondant sur terre. Le chrome peut prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI).

Tableau [I-4] : Propriétés atomiques et physiques du chrome

<b>Données Générales</b>	
<u>Nom, Symbole, Numéro</u>	Chrome, Cr, 24
<u>Groupe, Période, Bloc</u>	6, 4, d
<u>Masse volumique</u>	7140 kg/m <sup>3</sup>
<u>Couleur</u>	Blanc argenté
<b>Propriétés atomiques</b>	
<u>Masse atomique</u>	51,996 1 u
<u>Configuration électronique</u>	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<u>Électrons par niveau d'énergie</u>	2, 8, 13, 1
<u>État(s) d'oxydation</u>	6,3, 2
<u>Structure cristalline</u>	cubique centrée
<b>Propriétés physiques</b>	
<u>État ordinaire</u>	Solide
<u>Température de fusion</u>	2130 K
<u>Volume molaire</u>	7,23×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol

#### I-18-1. 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) [13].

Les différentes formes dissoutes du chrome hexavalent sont les chromates et les bichromates. Les formes dissoutes majoritaires des chromates sont  $\text{CrO}_4^{2-}$  pour un  $\text{pH} > 6$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  entre  $\text{pH} 1$  et  $6$ , et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  pour  $\text{pH} < 1$ . En solution, ces divers chromates peuvent être en équilibre avec les bichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Ces solutions présentent un pouvoir oxydant énergétique [20].

### **I-18-2. Toxicité du chrome**

Le chrome est un élément rencontré dans de nombreux effluents liquides. Sous sa forme hexavalente, il présente une toxicité très élevée [21]. En général, le Cr(VI) est absorbé dans les cellules plus facilement que le Cr(III) [22]. Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatiques [23-25].

Chez certaines personnes, la substance a tendance à provoquer des réactions allergiques des voies respiratoires (danger de pneumonie), des lésions muqueuses nasales, des ulcères d'estomac [17].

Les composés du chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs lors de plusieurs essais de génotoxicité chez des mammifères et dans d'autres systèmes. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires [26,27].

De petites augmentations de l'incidence des tumeurs pulmonaires dues au chrome ont été observées lors de plusieurs études [28-31].

La cancérogénicité des composés du chrome hexavalent a fait l'objet de recherches dans une vaste gamme de populations exposées au chrome. On a constamment observé une relation entre l'exposition au chrome hexavalent et le cancer de l'appareil respiratoire [32-35].

Troisième partie  
Catalyse et phénomène  
d'adsorption

## **I- 19 .Généralités**

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation chimique. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse.

## **I-20. Catalyseur**

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction. Il participe à la réaction mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs. Il se retrouve inchangé à la fin de la réaction chimique et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan de cette réaction. En aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre. Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée, et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs.

## **I-21. Types de catalyses**

Il existe trois types de catalyses : la catalyse homogène, la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène

### **I-21-1. La catalyse homogène**

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de catalyse homogène. Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase. En catalyse homogène, l'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus.

### **I-21-2. La catalyse enzymatique**

Les enzymes sont des molécules biologiques agissant comme des catalyseurs. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés. Lorsqu'une réaction est catalysée par une enzyme, on parle de catalyse enzymatique. D'origine biologique, les enzymes sont des espèces chimiques comme les autres qui obéissent à des lois physico-chimiques.

Au cours d'une réaction de catalyse enzymatique, les réactifs sont en solution dans la même phase liquide que l'enzyme. La catalyse enzymatique est donc un cas particulier de la catalyse homogène.

### **I-21-3. La catalyse hétérogène**

La catalyse hétérogène s'appelle ainsi quand le catalyseur et les réactifs ne sont pas sous la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides. L'avantage de ce type de catalyse qui concerne 80% des procédés industriels catalysés est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et réactifs.

En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. En effet, c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction. La surface du catalyseur en contact avec les réactifs est appelée [surface active](#). Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande. Certaines configurations permettent d'augmenter la surface active. C'est pourquoi on utilise souvent les catalyseurs sous des formes très divisées : poudres, mousses ou fils très fins tissés sous forme de toile.

La première étape de n'importe quel mécanisme réactionnel en catalyse hétérogène est l'étape d'adsorption.

### **I-22. Adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [36].

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir des solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement quand l'adsorbant employé est peu onéreux. Certains adsorbants ont la surface des pores comprenant des fonctions organiques tels que les groupements hydroxyles permettant la formation de liaison hydrogène, tandis que d'autres substances possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champs électrique intense dans les pores [37].

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'élimination des métaux en solution.

### **I-23. Origine de l'Adsorption**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant [36].

### **I-24. Types d'adsorption**

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées

#### **I-24-1. La physisorption : (adsorption physique)**

Où les forces entre les molécules et le solide sont du type de Vander waals. Elle provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide.

#### **I-24-2. La chimisorption (adsorption chimique)**

Dans la quelle le gaz et le substrat établissent des liaisons covalentes ou ioniques et créent une nouvelle espèce chimique en surface.

Lorsque la température augmente, la chimisorption va pouvoir avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface : les sites de chimisorption.

Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire, de l'adsorption physique (adsorption non activé).

L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie ( $E$  activation) qui est par la suite restituée quand l'adsorption a eu lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [11].

Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques [38].

## I-25. Isothermes d'adsorption

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté- solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

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

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution [39], c'est la méthode des restes.

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

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

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

$x$  : masse du soluté fixé en (mg/l) ;

$m$  : masse connue de l'adsorbant ;

$(x/m)$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

$V$  : volume connu de la solution.

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

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de B.E.T est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

### I-25-1. Isotherme de Langmuir

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

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

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

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0.Ce}{1 + b.Ce} \quad (1)$$

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

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

(x/m)<sub>0</sub> : capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg/g) ;

b : paramètre de Langmuir ;

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_0} + \frac{1}{[b.(x/m)_0]} \cdot \frac{1}{Ce} \quad (2)$$

En traçant la droite (x/m) = f(ce), on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche. En ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant [40].

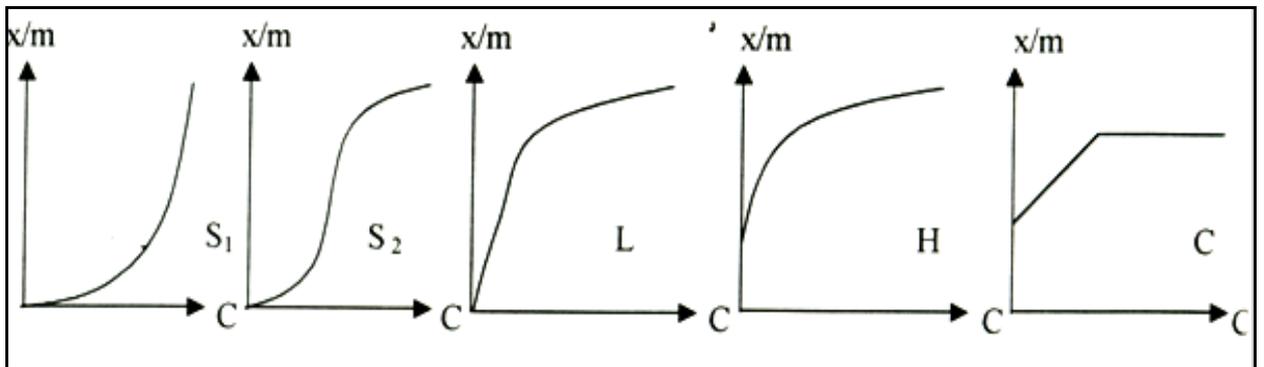


Figure 7: les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

### Le type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

### Le type L

Indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

### Le type H

Ne commence pas à zéro mais une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

### Le type C

La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

## **I-25-2. Isotherme de Freundlich**

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés [41].

En se basant sur ces constatations, L'équation de Freundlich s'écrit :

$$\boxed{\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n}} \quad (3)$$

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K<sub>f</sub> et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant.

Des valeurs élevées de K<sub>f</sub> et de n traduisent une forte adsorption des solutés. La constante (n) a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\boxed{\text{Ln} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{Ln} C_e + \text{Ln} K_f} \quad (4)$$

En portant Ln(x/m) en fonction de Ln C<sub>e</sub>, on obtient une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine égale à Ln K<sub>f</sub>, d'où on tire les constantes de Freundlich K<sub>f</sub> et n.

### I-25-3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat. Une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C<sub>s</sub> de saturation.

L'isotherme de BET a peu d'applications en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces spécifiques des solides en utilisant l'azote gazeux.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\boxed{\frac{C}{(C_s - C) \left( \frac{x}{m} \right)} = \frac{1}{\left( \frac{x}{m} \right)_{\max}} - \frac{C}{\left( \frac{x}{m} \right)_{\max} \cdot C_s}} \quad (5)$$

C<sub>s</sub>: concentration de saturation, en (mg/g) ;

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g) ;

(x/m)<sub>max</sub> : capacité maximale d'adsorption, en (mg/g).

## **I-26. Facteurs influençant l'adsorption**

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) aura une tendance particulière à l'adsorption sur sa surface. Il y a donc "une concurrence " entre les divers constituants pour le substrat, mais pratiquement le soluté est dans la plus part des cas plus adsorbable que le solvant. La quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont le pH de la solution qui est un paramètre important dans la mesure où il influence la charge de surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu sorptionnel influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [15, 42,43].

Les charges électrique superficielles du solide adsorbant et celle du soluté ont aussi une influence remarquable sur l'adsorption, car les interactions entre ces derniers peuvent être simplement de nature électrostatiques, mais elles présentent souvent un caractère de liaisons covalentes « chimisorption ». Donc, de plus grandes forces dépendent de la nature chimique du soluté comme celle du solide, dont les interactions de contact sont dites« spécifiques » [44].

## **I-27. Cinétique d'adsorption**

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opération fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus [45]. Ces étapes sont :

- Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption [46].

## **I-28. Les applications de l'adsorption**

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm).

L'adsorption et les conditions de sa mise en œuvre dépendent des gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou sur des zéolithes.

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

En ce qui concerne la purification des liquides par adsorption on trouve les applications suivantes:

- ❖ le traitement des eaux potables sur lit du charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels.
- ❖ la décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- ❖ l'élimination de polluants dans les eaux industrielles ou alimentaires [47].

# Partie expérimentale

Première partie  
Kaolin brut

## **II- Introduction**

Tous les solides poreux possèdent une capacité d'adsorption propre, qui reste soumise à l'influence de plusieurs paramètres (température, pH, nature et forme chimique de l'élément adsorbé, ...).

Depuis quelques années, les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux, et ses applications augmentent sans cesse. En effet l'élimination des métaux lourds par différents types d'argiles s'est avérée très efficace, et a été appliquée avec succès dans l'industrie [42].

Dans le but de trouver un solide poreux ayant une capacité sorptionnelle importante en vue de son utilisation comme adsorbant des polluants métalliques en solutions aqueuses, et mettre en valeur l'usage d'une méthode simple est peu coûteuse, devenue ainsi une nécessité sur le plan économique et surtout écologique, nous avons envisagé l'utilisation du kaolin de Djebel Debagh-Guelma, pour fixer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , puissants polluants des eaux de surfaces et des nappes phréatiques.

Les ressources en eau dans la région de Annaba sont extrêmement polluées par des rejets industriels véhiculant. Les analyses de la qualité de l'eau montrent souvent, si ce n'est de façon continue, des niveaux de pollution bien au-dessus des valeurs limites de l'Organisation Mondiale de Santé (OMS) [48].

L'étude de l'adsorption des deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a été réalisée sur le kaolin à l'état brut et purifié. L'étude de l'effet de la température et de l'agitation sur la capacité sorptionnelle du kaolin a permis l'optimisation de ces paramètres, qui peuvent conduire à une meilleure adsorption.

### **II-1. Caractérisation du kaolin**

Le kaolin utilisé a été finement broyé au niveau de l'unité de recherche appliquée URASM Annaba (ex DRA), et caractérisé par deux méthodes d'analyse, la spectrophotométrie de fluorescence aux rayons X et la diffraction aux rayons X.

#### **II-1-1. Analyse du kaolin par spectrophotométrie de fluorescence aux rayons X**

La teneur massique en pourcentage des éléments chimiques a été réalisée au niveau de l'unité de recherche appliquée URASM (ex DRA), à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence aux rayons X de marque SIEMENS (S.R.S 3000). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau [II-I].

Tableau [II-I] : Analyse du kaolin brut par spectrophotomètre de fluorescence aux rayons X

Teneur massique en (%)	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAF	H <sub>2</sub> O
Kaolin brut	Trace	0.450	0.028	0.45	0.1	00.85	30	12	41	45

D'après les résultats de cette analyse, on remarque que les principaux composants du kaolin sont SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les autres composants sont des impuretés constituées d'autres oxydes et de matières organiques symbolisées par (PAF).

### II-1-2. Analyse du kaolin par diffraction aux rayons x

La caractérisation du kaolin par diffraction aux rayons x, a été effectuée à l'université Badji-Mokhtar au niveau du département de géologie. Les spectres des diffractions des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque Philips. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ).

A partir du diagramme intensité=  $f(2\theta)$  de diffraction des rayons X, et grâce aux fiches ASTM, nous pouvons identifier les phases des solides.

Il reste à noter que les deux méthodes de caractérisation du kaolin brut mettent en évidence la présence des mêmes oxydes minéraux.

## II-2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur en verre d'une capacité d'un litre, monté sur une plaque chauffante, munie d'un agitateur magnétique.

Le dosage des ions métalliques étudiés a été effectué sur un appareil d'absorption atomique PERKIN ELMER 3110. Les paramètres du dosage des deux éléments analysés sont groupés dans le tableau [II-2].

Tableau [II-2] : paramètres du dosage par absorption atomique du cuivre et du chrome

Éléments	longueur d'onde (nm)	bande passante (nm)	flamme
chrome	357,9	0,2	acétylène -air
cuivre	324,7	0,2	acétylène -air

## II-3. Choix du pH

Le choix du pH du milieu sorptionnel à été fait à l'aide des diagrammes de pourbais figure (9) et (10), on remarque d'après ces figures que le domaine de prédominance des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est bien limité par des valeurs de pH.

On a choisi un pH= pour s'assurer de l'existence des deux espèces chimiques dans la solution aqueuse [49].

#### II-4. Isotherme d'adsorption

Pour les deux ions étudiés, un pseudo équilibre ion-solide a été observé dès les premières minutes du processus d'adsorption. Dans la littérature, on trouve que le temps d'équilibre d'un ion en solution aqueuse est de 24 heures [50]. En effet, pour toutes les concentrations étudiées, on remarque qu'il reste toujours dans la solution aqueuse une quantité d'ion non adsorbée, appelée concentration d'équilibre ( $C_e$ ). Dans ce cas, la quantité d'ion adsorbé ( $x/m$ ) peut être calculée par la méthode des restes représentée par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$

$x$  : masse du métal fixé (mg) ;

$m$  : masse du kaolin (g) ;

( $x/m$ ): masse du métal adsorbé par unité de masse du kaolin (mg/g) ;

$C_0$  : concentration initiale du métal (mg/L) ;

$C_e$  : concentration du métal à l'équilibre (mg/L).

$V$  : volume constant de la solution contaminée par l'ion étudié (litre).

L'isotherme d'adsorption de l'ion considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée ( $x/m$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$ .

#### II-5. Influence de la température et de l'agitation sur la capacité d'adsorption

La température du milieu sorptionnel et la vitesse l'agitation sont des paramètres essentiels pouvant influencer l'adsorption d'un élément sur un solide poreux. Ces derniers ont été optimisés et leur effet sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  étudié.

#### II-6. Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du kaolin, nous avons choisi les températures : 25, 35 et 45°C, sous lesquelles différentes isothermes d'adsorption ont pu être tracées. Un volume constant d'un litre de la solution contenant 30 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  additionné d'une masse de 0.5 gramme du kaolin brut, est introduit dans le réacteur.

Des prélèvements sont effectués toutes les 2 minutes, puis analysés pour doser la teneur en ion et par conséquent déterminer la capacité d'adsorption du kaolin, à différents

stades du processus d'adsorption. La capacité ultime d'adsorption correspond ainsi à la quantité  $(C_0 - C_e)$  qui reste constante lorsque  $C_0$  varie.

## II-6-1. Capacités d'adsorption à 25°C

La variation de la quantité d'adsorbée des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur l kaolin brut a été étudiée à la température de 25°C, en fonction des concentrations initiales. L'isotherme obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration d'équilibre ( $C_e$ ), permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau [II-3].

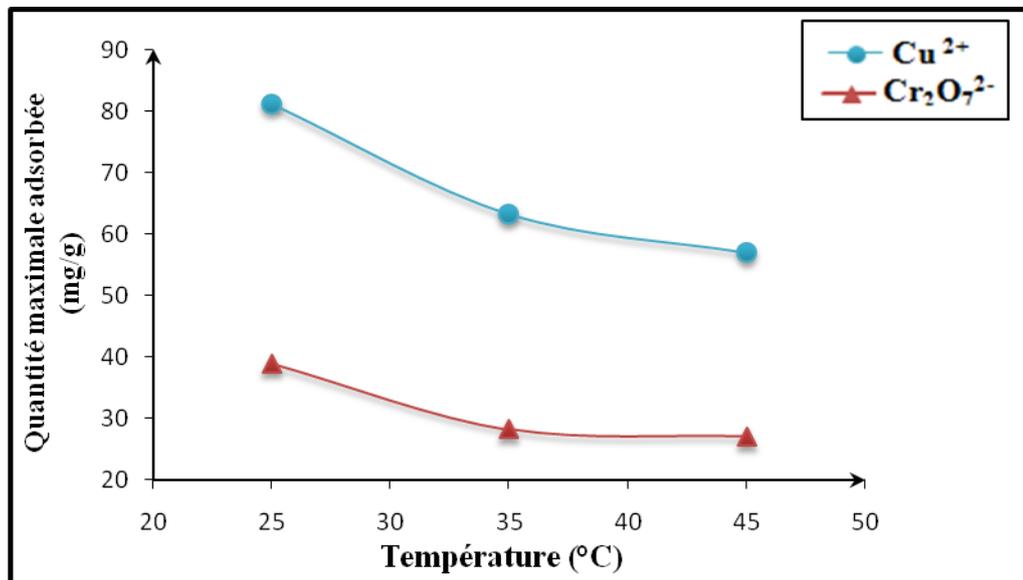


Figure 13 : Capacité maximale d'adsorption du kaolin brut en fonction de la température

## II-6-5. Conclusion

D'après l'étude de l'effet de la température sur la capacité sorptionnelle du kaolin brut, on conclut que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est optimale à une température de 25°C.

Les isothermes obtenues pour les deux ions sont du type Langmuir, il s'agit alors d'une adsorption en monocouche, partielle et exothermique, assurée par un équilibre de charge avant la saturation de la surface du solide, et par d'autres réactions après la saturation.

Pour toutes les températures étudiées l'adsorption du cation  $\text{Cu}^{2+}$  est meilleure que celle de l'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

## II-7. Influence de la vitesse d'agitation

Sachant qu'à la température de  $25^\circ\text{C}$ , la capacité d'adsorption du kaolin brut est optimale, l'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption a été étudié à cette même température. Ainsi, nous introduisons dans le réacteur un litre de solution aqueuse contenant 30 mg de  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à un pH de additionné de 0.5 g du kaolin brut. La variation de la vitesse d'agitation de 300 à 1000 tours /min, permet ensuite de mettre en évidence son effet sur la capacité d'adsorption du matériau.

### Résultats

La variation de la quantité de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorbée sur le kaolin brut à  $25^\circ\text{C}$ , à des vitesses d'agitation de 300, 600 et 1000 tours /minute à été étudiée. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau [II-6], d'après ces résultats, la vitesse d'agitation semble ne pas avoir d'effet notable sur la capacité d'adsorption du kaolin brut. En effet, en augmentant la vitesse d'agitation celle-ci reste pratiquement inchangée.

Nous représentons graphiquement l'effet de la vitesse d'agitation du milieu réactionnel sur la capacité d'adsorption du kaolin sur la figure (14).

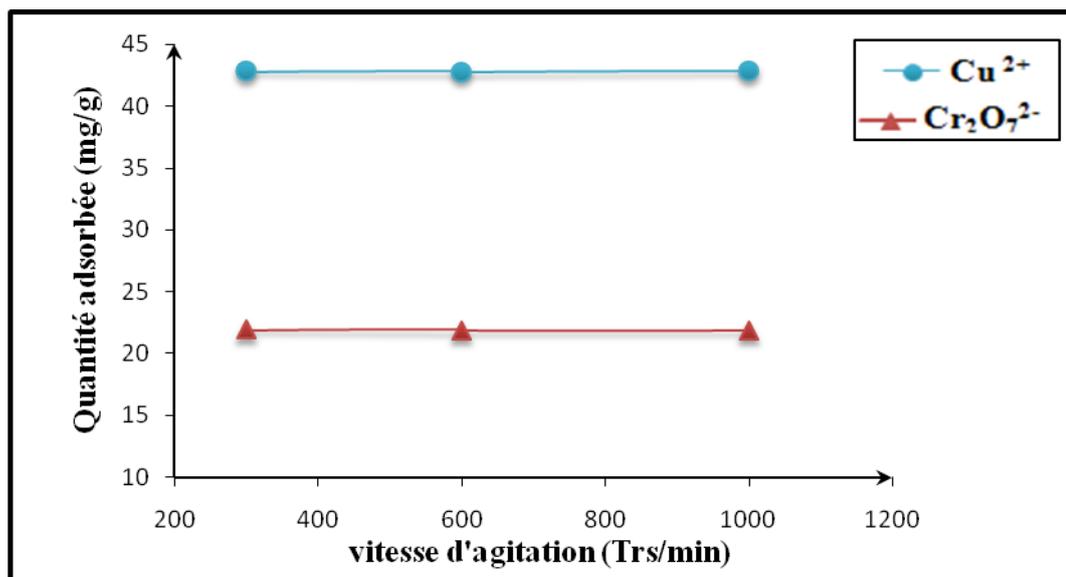


Figure 14: Adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut, en fonction de la vitesse d'agitation ( $T=25^\circ\text{C}$ )

### **II-7-1. Discussion**

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du kaolin brut reste pratiquement constante lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ainsi le phénomène d'adsorption des deux ions serait indépendant de leur vitesse d'agitation dans la solution.

Pour toutes les vitesses d'agitation utilisées, sur une concentration initiale d'ion égale à 30 mg/L, l'adsorption pour un gramme de kaolin brut est égale à mg de  $\text{Cu}^{2+}$  contre mg de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Ce résultat met en évidence l'aptitude de  $\text{Cu}^{2+}$  à s'adsorber deux fois mieux que le  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut, vraisemblablement en raison d'une sélectivité liée à sa nature [50], expliquant la capacité d'un cation à mieux s'adsorber qu'un anion sur une surface solide.

### **II-7-2. Conclusion**

Cette étude nous a permis de montrer que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut, est indépendante de la vitesse d'agitation,

L'adsorption forte du cuivre par rapport à celle du chrome, explique également que les ions chargés positivement s'adsorbent mieux sur le kaolin brut, que ceux chargés négativement.

## II-9. Linéarisation des modèles d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Pour déterminer le mode d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , nous avons utilisé deux modèles : Langmuir et Freundlich. Leur linéarisation permet de tracer des droites à partir desquelles on peut déterminer le mode d'adsorption de chacun des ions étudiés.

### II-9-1. Linéarisation de l'équation de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur le principe de fixation en monocouche du soluté sur la surface du solide. L'équation linéaire (équation (2)), de la forme :  $Y = Ax + B$ , permet de calculer pour toute concentration d'équilibre, la quantité correspondante de soluté adsorbé.

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_0} + \frac{1}{[b \cdot (x/m)_0]} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

$(x/m)$ : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L) ;

$(x/m)_0$  : Capacité maximale d'adsorption de l'ion métallique (mg/g) ;

$b$  : paramètre de Langmuir.

En traçant  $1/(x/m)$  en fonction de  $1/C_e$ , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer la capacité ultime d'adsorption pour un solide poreux.

### Résultats

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour calculer la capacité d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par le kaolin brut. Les résultats utilisés dans ce modèle sont ceux obtenus à la température de  $25^\circ\text{C}$ , sous une agitation de 300 tr/mn et un pH = .

D'après les résultats du tableau [II-8], Les valeurs des capacités d'adsorption de ces mêmes ions, selon ce modèle, à une température de  $35$  et  $45^\circ\text{C}$ , sous une agitation de 300 tr/mn et un pH = 4.5 ,sont portées en annexe dans les tableaux [II-9] et [II-10] et les figure (18-21)

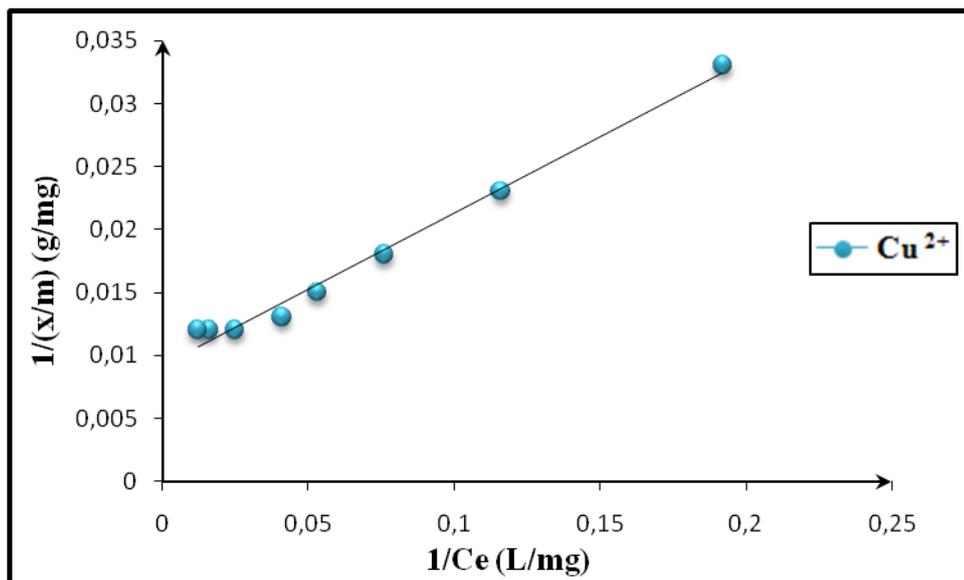


Figure 16: Transformée linéaire de Langmuir pour  $Cu^{2+}$  à  $25^{\circ}C$ .

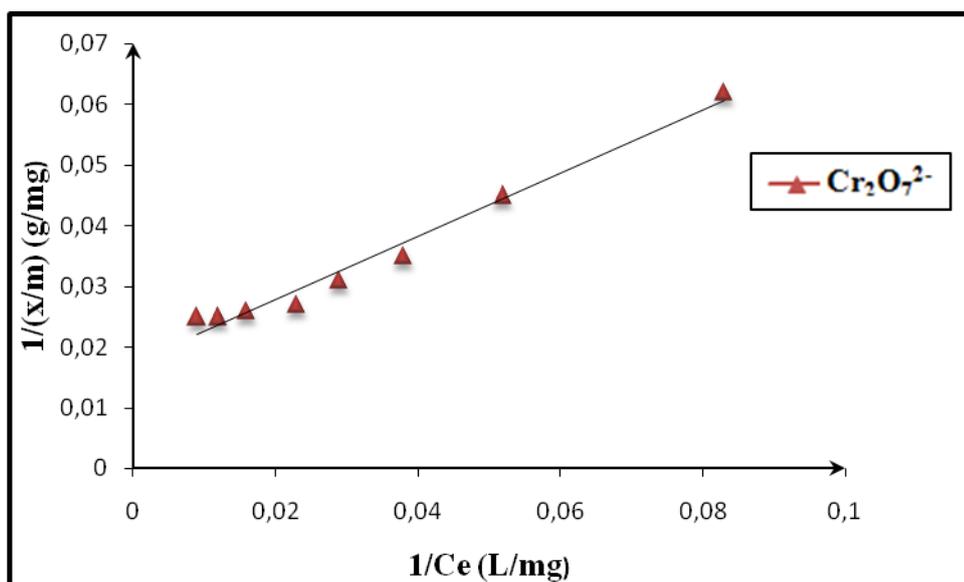


Figure 17: Transformée linéaire de Langmuir pour  $Cr_2O_7^{2-}$  à  $25^{\circ}C$

## II-9-2. Linéarisation de l'équation de Freundlich

L'équation de Freundlich sous sa forme linéaire (4), est de la forme  $Y = Ax + B$ . Elle nous permet de tracer expérimentalement la droite :  $\text{Ln}(x/m)$  en fonction de  $\text{Ln}(C_e)$ .

$$\text{Ln} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{Ln} C_e + \text{Ln} K_f \quad (4)$$

$(x/m)$ : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L) ;

$K_f$  et  $n$  : paramètres de Freundlich

Les valeurs de  $(x/m)$  et  $C_e$ , utilisées pour tracer ces droites sont celles obtenues à une température de 25°C, sous une agitation de 300 tr/mn et un pH = .

### Résultats

Dans le tableau [II-11], nous portons les résultats de l'adsorption selon le modèle de Freundlich, de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut. Les droites obtenues à partir de l'équation (4) (Figure 22 et 23), permettent de calculer les coefficients de Freundlich ( $n$  et  $K_f$ ) (tableau [II-14]). Leurs valeurs respectives utilisées pour déterminer la force d'adsorption d'un ion, montrent que celle-ci est de type chimique pour des valeurs de  $1/n$ , comprises entre 0,2 et 0,8 [53].

Les droites selon ce modèle, à 35 et 45°C, sous une agitation de 300 tr/mn et un pH = 4.5,

Tableau [II-11] : Linéarisation du modèle de Freundlich pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à 25°C

ions	$C_0$ (mg/l)	20	30	40	50	60	80	100	120
		$\text{Cu}^{2+}$	Ln Ce	3.65	3.85	3.56	4.92	4.17	4.68
	Ln (x/m)	8.38	8.75	8.98	8.13	8.27	8.38	8.39	8.39
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ln Ce	6.48	6.94	6.25	6.52	6.73	6.11	6.38	6.61
	Ln (x/m)	8.77	8.08	14.33	13.46	23.58	33.63	33.66	43.66

Dans le tableau [II-14] nous portons les paramètres de Freundlich  $n$ ,  $K_f$ , obtenus à partir des droites illustrées dans les figures (22 à 27), pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à des températures de 25 ,35 et 45°C.

Tableau [II-14] : paramètres de Freundlich

T (°c)	Paramètres de Freundlich			
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	
	n	$K_f$	n	$K_f$
25	2.77	19.55	2.40	6.61
35	1.78	6.29	1.96	3.17
45	1.58	4.22	1.47	1.49

Tableau [II-15]: coefficients de corrélation des droites d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , selon les modèle Langmuir et Freundlich.

Température (°C)	Coefficients de corrélation (R)			
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	
	Langmuir ( $R_1$ )	Freundlich ( $R_2$ )	Langmuir ( $R'_1$ )	Freundlich ( $R'_2$ )
25	0.993	0.938	0.988	0.937
35	0.984	0.918	0.995	0.893
45	0.984	0.913	0.984	0.889

### II-9-3. Discussion

Pour déterminer le mode d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) des ions étudiés, nous avons comparé les coefficients de corrélation (tableau [II-15]) des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié.

Les coefficients de corrélation des droites tracées à partir des équations linéaires de Langmuir, sont  $R_1$  pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $R'_1$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (figures 16 à 21). Leur comparaison avec les coefficients de corrélation ( $R_2$  et  $R'_2$ ) des droites tracées à partir des équations de Freundlich (Figures 22 à 27) pour les mêmes ions à la même température, nous renseigne sur leur mode d'adsorption. Ainsi, d'après les résultats du tableau [II-15], le mode d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  semble correspondre à celui de Langmuir qui prévoit dans ce cas une surface homogène du solide et des sites d'adsorption identiques pour chaque ion.

Par ailleurs, les valeurs faibles de  $R_2$  et  $R'_2$  nous permettent d'exclure, pour les ions étudiés, toute discussion sur le mode et les paramètres de Freundlich.

#### **II-9-4. Conclusion**

Le mode de Langmuir, supposé convenir à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut, nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en monocouche, sans interaction entre les deux espèces chimiques adsorbées.

## **II-10. Conclusion**

Les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sur le kaolin brut, a permis de mettre en évidence des temps de équilibre relativement courts. Les isothermes d'adsorption correspondantes, montrent que le mode d'adsorption de Langmuir, de type L, convient aux deux ions.

La capacité ultime d'adsorption du kaolin brut, variable selon la nature de l'ion, est également influencée par les conditions opératoires : température et pH du milieu sorptionnel. La quantité d'ion adsorbé sur un gramme de solide est optimale à 25°C et décroît lorsque la température du milieu augmente, mettant en évidence le caractère exothermique du phénomène d'adsorption de ces ions.

La vitesse d'agitation n'ayant pas d'effet notable sur la capacité d'adsorption du solide, de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui arriveraient à atteindre la surface du kaolin même pour des vitesses d'agitation relativement faibles.

## **II-12. Caractérisation du kaolin purifié**

### **II-12-1. Analyse par spectrophotométrie de fluorescence aux rayons X**

Après traitements successifs du kaolin brut, l'analyse montre que la teneur des oxydes métalliques ne varie que légèrement. La capacité d'adsorption du nouveau matériau a fait l'objet de cette étude. La composition chimique du kaolin purifié a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence aux rayons X de marque SIEMENS (S.R.S 3000).

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau [II-16].

Tableau [II-16]: Analyse du kaolin purifié par spectrophotomètre de fluorescence des rayons X

Teneur massique en(%)	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAF	H <sub>2</sub> O
Kaolin purifié	-	0.920	0.42	0.38	traces	0.74	28	08.02	5	85

### II-12-2. Analyse par diffraction aux rayons X

La figure (28) représente le diffractogramme d'un échantillon de kaolin purifié au laboratoire. Les raies du spectre ne sont pas aplaties après purification du matériau.

### **II-13. Etude de la capacité sorptionnelle du kaolin purifié**

La variation de la capacité sorptionnelle du kaolin purifié a été étudiée en fonction de la température et de l'agitation. Deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en solution aqueuse, ont été utilisés et leur adsorption par le matériau, étudiée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le kaolin brut. La capacité ultime d'adsorption du matériau a été optimisée en fonction de la température du milieu sorptionnel et de la vitesse d'agitation des ions.

### **II-14. Influence de la température**

Trois températures : 25, 35 et 45°C, ont été choisies et leur effet étudié sur la capacité d'adsorption du kaolin purifié. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les isothermes d'adsorption correspondantes représentées par les figures (29 et 30).

### **II-14-1. Capacités d'adsorption du Kaolin purifié à 25°C**

La capacité d'adsorption du kaolin purifié a été étudiée en fonction des concentrations initiales des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à la température de 25°C. La variation de la quantité maximale de l'ion adsorbée sur le matériau a été déterminée à l'aide des isothermes, obtenues en traçant la quantité adsorbée ( $x/m$ ) en fonction de la concentration d'équilibre ( $C_e$ ). Les résultats sont regroupés dans le tableau [II-17].

### **I-14-2. Capacités d'adsorption du Kaolin purifié, à 35°C**

Pour étudier la variation de la quantité de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorbée sur le kaolin purifié à 35 °C, nous avons fait varier leurs concentrations initiales, tout en maintenant leur vitesse d'agitation constante et égale à 300 tr/mn. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau [II-18]

### **II-14-3. Capacité d'adsorption du Kaolin purifié à 45°C**

Pour déterminer la capacité d'adsorption du kaolin purifié à 45°C, nous avons préparé des solutions aqueuses de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  de concentrations variables. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau [II-19].

### **II-17-1. Mode d'adsorption de Langmuir**

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite  $1/(x/m)$  en fonction de  $1/C_e$ . Cette linéarisation est donnée par l'équation (2).

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_0} + \frac{1}{[b.(x/m)_0]} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

### **Résultats**

Dans le tableau [II-22] nous portons les quantités de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorbées sur le kaolin purifié à 25°C, sous une agitation de 300 tr/mn et un pH = 4,5. Ces

résultats montrent que pour le même ion, la capacité ultime d'adsorption du kaolin purifié calculée par cette méthode, est plus grande comparée à celle trouvée par la méthode des restes.

Les résultats obtenus à 35 et 45 °C sont portés en annexe dans les tableaux [II-23] et [II-24] et illustrées dans les figures de (36-39

Tableau [II-29]: Coefficients de corrélation des droites d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , selon les modèle Langmuir et Freundlich.

Température (°C)	Coefficients de corrélation (R)			
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	
	Langmuir (R1)	Freundlich (R2)	Langmuir (R'1)	Freundlich (R'2)
25	0.979	0.944	0.996	0.975
35	0.981	0.854	0.961	0.920
45	0.988	0.919	0.985	0.897

## Conclusion générale

Le kaolin appartenant à la famille halloysite, utilisé comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds pouvant être contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba (Algérie), présente des caractéristiques favorables à l'élimination des métaux lourds. Une affinité du matériau pour  $\text{Cu}^{2+}$  comparativement au  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a été établie dans ce travail. Elle met en évidence l'effet de la valence d'un cation sur son adsorption.

Les résultats ont montré que la quantité d'ion adsorbé sur un gramme de solide est optimale à  $25^\circ\text{C}$  et décroît lorsque la température du milieu augmente, mettant en évidence le caractère exothermique de son phénomène d'adsorption.

Le modèle de Langmuir semble mieux convenir que le modèle de Freundlich à la fixation du métal sur le solide. Il nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du kaolin qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir le cation  $\text{Cu}^{2+}$  ou l'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en simple couche.

Nous remarquons enfin que l'élimination des deux ions par le kaolin n'est que partielle. Pour toutes les concentrations étudiées, nous avons mis en évidence une quantité résiduelle d'ion dans la solution, appelée concentration d'équilibre. Cet équilibre semble jouer un rôle important dans ce type d'adsorption.

Enfin, toutes ces observations montrent la possibilité d'utiliser le kaolin de la région de Guelma comme adsorbant, dans des conditions économiquement acceptables.

- [1]-Bina Sengupta, Mathurkumar S. Bhakhar and Ranjan Sengupta, Hydrometallurgy, Volume 89, Issues 3-4, December 2007, Pages 311-318.
- [2]- F.Testard, L. Berthon and Thomas ; Comptes Rendus Chimie, Volume 10, Issues10-11, October-November 2007, Pages 1034-1041.
- [3]- Anju Thekkedath, Wahib M. Naceur, Karima Kecili, Mohammed Sbai, Audrey Elana, Laurent Auret, Hervé Suty, Claire Machinal and Maxime ; Comptes Rendus Chimie, Volume 10, Issue 9, September 2007, Pages803-812.
- [4] Moustapha Belmoumen, Ali Assabbane and Yahia Ait Ichou ; Annales de Chimie Science des Matériaux, Volume 26, Issue 2, March-April 2001, Pages79-85.
- [5] Fiche des données environnementales et Toxicologiques de l'INRS, France, Décembre, 2000.
- [6]- S.Caillère., S.Henin., M.Rautureau, minéralogie des argiles, 1.structure et propriété physico-chimique 2<sup>ème</sup> édition, (1982).
- [7] - Beauchamp J. Pédologie. Propriété des sols. Masson, Paris, (2003).
- [8]- Dictionnaire encyclopédique quillet. Édition 1981.
- [9]- L.ALVISET, H. BERBESSON, techniques de l'ingénieur. Matériaux de terre cuite.
- [10]- A.Jourdain., La technologie des produits céramiques réfractaire, produits silico – argileux.
- [11]-G.N.WHITE, JB. Dixon, R.M .Wearver.and A.C.Kunkle, sedimentary structure in gray of Georgia. Clays and Clay minerals, 40, (1992), pp 555-560.
- [12]-Rapport n° 261. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (2000-2001) (France).
- [13]- Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation. Le chrome et ses composés, (1994).
- [14]- R.LAUWERYS, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelle (1999).
- [15]- M. Di Benedetto., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).
- [16]- P. D'Angelo, Biochemistry ; 44 ; (2005) ; pp 13144-13150.
- [17]-F.B. Pyatt,a, A.J. Pyatt,b ,C. Walker,a, T. Sheen,a and J.P. Grattanc, Ecotoxicology and Environmental Safety ., 60,(2005) ; pp 295–300 .
- [18]- REICHL, Guide pratique de toxicologie.2nd édition, (2002).

- [19]-Gorell, J.M., Johnson, C.C., Rybicki, B.A., (1999). Occupational exposure to manganese, copper, lead, iron, mercury and zinc and the risk of Parkinson's disease. *Neurotoxicology* 20 (2-3), pp 239-247.
- [20]-J.CHIVOT ; Thermodynamique des produits de corrosion ; ANDRA Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, (2004) .
- [21] -A. BOJIC, M.PURENOVIC, D.BOJIC, Removal of chromium (VI) from water by microalloyed aluminium composite (MAIC) under flow conditions. *Water SA*, 30, (2004), pp 353-359.
- [22]- E. Nieboer, et A.A. Jusys, «Biologic Chemistry of Chromium», in: *Chromium in the Natural and Human Environments*, J.O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), J.Wiley & Sons, New York, (1988) , pp. 21-79.
- [23]- NAS, Chromium, National Academy of Sciences, Washington, DC (1974), p155.
- [24]- M.B.Jackson, «The Dominant Attached Filamentous Algae of Lake Huron: Field Ecology and Biomonitoring Potential during 1980», *Hydrobiol.*, 163, (1988) :149-171.
- [25]- H.E. Havas, et T.C. Hutchinson, *International Conference on Heavy Metals in the Environments. Volume II*, (1987) pp.430-432.
- [26]- CIRC (Centre international de recherche sur le cancer), «IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans», - Chromium, Nickel and Welding, Lyon, France, Volume 49 (1990).
- [27]- S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra et P. Zanacchi, «Genotoxicity of Chromium Compounds. A Review», 238, (1990) ,99-172.
- [28]- H.H.Popper, G. Wiespainer, E. Leingartner, W. Weybora et M. Ratschek, «Short-term Chromate Inhalation in a Computer-assisted Inhalation Chamber: Immediate Toxicity and Late Cancer Development», *Environ. Hyg* , 111, (1992) ; 127-131.
- [29]- U.Glaser, E. Hochrainer, H. Kloppel et H. Oldiges, «Carcinogenicity of Sodium Dichromate and Chromium (VI/III) Oxide Aerosols Inhaled by Male WistarRats», *Toxicol.*, 42, (1986), pp 219-232.
- [30]- S. Adachi, H. Yoshimura, H. Katayama et K. Takemoto, « Effects of Chromium Compounds on the Respiratory System», *Jpn. J. Ind. Health*, 28, (1986), pp 283-287.
- [31]- S. Adachi ; « Effects of Chromium on the Respiratory System. Part 5. Long Term Inhalation of Chromic Acid Mist in Electroplating by C57BL Female Mice and Recapitulation on our Experimental Studies», *Jpn. J. Ind. Health*, 29, (1987), pp 17-33.
- [32]-T.Sorahan, D.C.L. Burges et J.A.H. Waterhouse; «A Mortality Study of Nickel/chromium Platers», *Brit. J. Ind. Med.*, 44, (1987), pp 250-258.

- [33]-H.Royle; «Toxicity of Chromic Acid in the Chromium Plating Industry (1)», Environ.Res., 10, (1975), pp 39-53.
- [34]- M.Silverstein, F. Mirer, D. Kotelchuck, B. Silverstein et M. Bennett, «Mortality Among Workers in a Die-casting and Electroplating Plant», J. Scand. Work Environ. Health, 7 (suppl. 4) (1981),pp 156-165.
- [35]-I.Franchini, et A. Mutti, «Selected Toxicological Aspects of Chromium (VI) Compounds» Sci. Total Environ., 71,(1988), pp 379-387.
- [36]- C.E.Chitour., physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide 2<sup>ème</sup> édition augmentée, (OPU), (2004).
- [37]- M. TRADAT-HENRY, chimie des eaux, édition paris.
- [38]- J-P.WANQUIER, Procédés de séparation, édition technique, (1998).
- [39]- R.des jardin, le traitement des eaux [édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [40]-F.EDLINE; L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition. Technique de l'ingénieur, J 1730, (2000).
- [41]-J.IMMYL, H.UMPPRY, E.GEORGE, H.KELLEUR, Procédés de séparation technique, sélection, dimensionnement. p. 147-148.
- [42]-Hideyuki Katsumata,Satoshi Kanecoa,Kentaro Inomataa,Kumiko Itoha, Kunihiro Funasakab, Kazuaki Masuyamac et Kiyohisa Ohtaa., revue de la gestion de l'environnement, volume 69,numéro 2,(2003), pp 187-191.
- [43]- Krishna R.Reddy, et Supraja Chinthamreddy, les progrès de la recherche environnementale. Volume 7, numéro 2, (2003), page 353-365.
- [44]- B.TREMILLON, Electrochimie analytique et réactions en solutions (Tome 2) (1993).
- [45]- A. AZZOUZ. Cinétique chimique, 1<sup>ère</sup> édition Alger. (OPU), (1991)
- [46]- L. ROBERT; opération unitaire « adsorption », technique de l'ingénieur, j2730 a-9, (2000).
- [47]-M.CHARLFSWORTH JOHN, Interactions of Clay ménerals with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis Geochim. cosmochimi, arta, Vol.50 ; N°7, (1968), p1431-1435.
- [48]- Rapport sur la gestion de la qualité de l'eau et des interventions possibles du METAP. Algerie.Novembre ,2001.
- [49]- M. POURBAIX. Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars & Cie. Paris. 1963.

[50]-P.LAFRANCE, M.MAZET et D.VILLESSOT, Adsorption sélective de micropolluants organiques sur charbon activé. Rev.Fr.Sc.Eau, 2, (1982), 53.

[5]-Kedar Nath Ghimire,Katsutoshi Inoue,Keisuke Ohto,and Takehiro Hayashida, , Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed Laminaria japonica, BioresourceTechnology Volume 99, Issue 1, 2008, pp 32-37.

[52]-J.Avom, J.KetchaMbadcam, M.R.L.Matip, P .Germain .African Journal of Science And Technologie (AJST). Vol.2, no.2, (2001), pp .1-7.

[53]- J.W.HASSLER, Active Carbon Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn, N.Y., 105, 304, (1951), pp 59-61.