



---

---

**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**

**THESE**  
Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**DOCTORAT**

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET APPLICATION DE  
MATERIAUX CATALYTIQUES**

**Option chimie physique**

**Par**

**Toufik CHOUCANE**

**DEVANT LE JURY**

**Président**

**Rachid DELIMI**

**Pr.**

**Université Badji Mokhtar-Annaba**

**Rapporteur**

**Abdelrani MESSALHI**

**M.C (A)**

**Université Badji Mokhtar-Annaba**

**Mohamed Hadi SAMAR**

**Pr.**

**Université Badji Mokhtar-Annaba**

**Membres**

**Mohamed MEDJROME**

**Pr.**

**Université de Skikda**

**Rochdi KHERRAT**

**Pr.**

**Université Badji Mokhtar-Annaba**

**Abdelhak GUEID**

**Pr.**

**Université de Souk-Ahras**

**Invité**

**Salah BOUHOUCHE**

**M.R (A)**

**URASM/CSC ANNABA**

**Année 2009**

## Résumé

La caractérisation physico-chimique a montré que notre adsorbant est constitué en majorité de silice et d'alumine et que sa structure est désordonnée. La surface spécifique mesurée est plus importante pour un kaolin purifié et activé et les bords présentent des charges négatives.

Le point de charge zéro mesuré est à un pH 6,8.

L'élimination est envisagée en régime discontinu. Les résultats des investigations réalisés montrent que l'équilibre est atteint au bout de 16 minutes pour le nickel, 20 minutes pour le manganèse et 14 minutes pour le plomb.

Cette sorption est maximum à 20°C, pour une vitesse d'agitation de 400tr/min, une granulométrie comprise entre 80 et 100 µm, un pH pris entre 4 et 4,4.

Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre par gramme sont 43,2 mg/g de nickel; 38,23 mg/g de manganèse et 35,69mg/g de plomb.

Le modèle d'adsorption obéit à l'équation de Langmuir première version. Le tracé de l'isotherme de sorption le confirme par la présence d'un lent palier. La cinétique est du pseudo premier ordre.

Le transport externe des ions métallique considérés de la solution vers l'adsorbant semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale. Par contre le transport interne dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il y a probablement d'autres mécanismes impliqués.

Cette sorption est partagée en deux zones: une zone de diffusion et une zone cinétique contrôlée par la réaction. . Les paramètres thermodynamique montrent que cette sorption est spontanées ( $\Delta G < 0$ ), exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et qu'aucun changement n'a été effectuée au niveau de sa structure ( $\Delta S < 0$ )

En mélange binaire (nickel- plomb), les mesures expérimentales ont montré que l'adsorption du nickel est plus importante. La quantité maximale adsorbé en mélange est inférieure a celle de l'élément seul.

Les tracés des isothermes d'adsorption ont montré que les présentations les plus proches de l'isotherme l'expérimentale sont ceux établit par les modèles de Langmuir généralisé - modifié et de la Théorie de la Solution Adsorbée Idéale

## Mots clés

Kaolin, Nickel, manganèse, plomb, adsorption, eau, dépollution

## **Abstract**

The physico-chemical characterization showed that this adsorbent is mostly silica and alumina and that its structure is disordered. The specific surface area measured is more important for purified and activated kaolin and the edges have negative charges. The point of zero load is measured at pH 6.8.

The proposed disposal is in batch system. The results of investigations carried out show that the equilibrium is reached after 16 minutes for nickel, 20 minutes for manganese and 14 minutes for the lead. This sorption is maximum at 20°C, for stirring speed of 400tr/min a size of between 80 and 100  $\mu\text{m}$  and a pH between 4 to 4.4. The maximum amounts adsorbed at equilibrium per gram are 43.2 mg / g nickel, 38.23 mg / g of manganese and 35.69 mg / g of lead.

The model of adsorption obeys to the Langmuir equation first version. The plot of the sorption isotherm is confirmed by the presence of a slow landing. The kinetics is pseudo first order. The external transport of metal ions considered in the solution towards the adsorbent seems a step controlling the overall speed of the process. Therefore internal transport in the pores is not the only mechanism limiting the kinetics of sorption. The probably other mechanisms involved. Sorption is divided into two zones: a diffusion zone and a zone controlled by the kinetic reaction. The thermodynamic parameters show that the sorption is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), exothermic ( $\Delta H < 0$ ) and no changes have been made in its structure ( $\Delta S < 0$ )

In binary mixture (nickel-lead), experimental measurements showed that the adsorption of nickel is more important. The maximum amount adsorbed mixture is lower than that of a single element. Plots of adsorption isotherms showed that the presentations are closest to the experimental isotherm are those established by the generalized Langmuir model - changes and is Ideal Adsorbed Solution IAST

## **Keywords**

Kaolin, nickel, manganese, lead, adsorption, water, depollution

## ملخص:

عملية تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للجسم لمان تبيكت أن أغلب مكوناته لسليس و الألبين وأن بنيتة ليست منتظمة.

لمساحة نوعية اسطح الامتزج المساحة أكبر منه عند لكاولين المنفى والتمط حيث أن السورج المسالية تبرز على جوانب هذا الجسم. نقطة التشرذ لصفر تبيكت عند  $pH = 6,8$ .

تصورنا لطريقة الامتزج كان بالفرض الأسلوب المنقطع. نتائج المنحصل عليها تظهر أنه بإمكاننا بلوغ حالة التوازن خلال 16 دقيقة عند امتزج شبيكل، 20 دقيقة بالنسبة للمنغنيز و 14 دقيقة بالنسبة للرصاص.

عملية الامتزج كانت في قمة عطائها عند تولد الشروط التجريبية التالية: درجة حرارة 20 دم، سرعة لخط 400 د/د، نسبة لحيبات 80-100 (ميكرومتر) و  $pH$  تغير بين 4 و 4,4. أعلى كميات المواد المنزعة المنحصل عليها عند حالة التوازن في كل غرام من الجسم لمان كانت على التوالي: 43.2 مغ/غ بالنسبة لشبيكل، 38.23 مغ/غ بالنسبة للمنغنيز و 35.69 مغ/غ بالنسبة للرصاص.

معدل الامتزج يحقق معادله التفسير المسخة الأولى. لدليل على هذا هو وجود استمرارية فوفية في المنحني لبياني لعملية الامتزج. لحركية تنتمي إلى صنف الأول.

انتقال لخارجي للأيونات المعدنية من المحلول إلى لمرز يبدو لخطوة مسيطرة على سرعة لحركية للامتزج، على غرار الانتقال الداخلي للأيونات عبر المسامات. حيث يبدو هناك مكنيزمات موزية. عملية الازله عن طريقه الامتزج يفسر في منطقتين منطقة انتشار ومنطقه حرقيه مرتبطه بالمعادلة لكيميائية.

يبين نتائج المستخلصة من لدراسة لحرزية أن للامتزج عتوي، طارد لحرارة ولا يوجد أي تغير على مستوى لنية.

ظهرت نتائج تجريبية في لخليط لثنائي (شبيكل ولرصاص)، أن امتزج شبيكل هو أكثر أهمية وأن كمية المنزعة لقصوى في لخليط فل مما تكون عليه في محلول لحددي الأيون.

أن لدراسة المنحنيات لسميل للمسررات الامتزج ظهرت أن لعروض الأكرت لسمار لتجربي هي التي لسميل بمعدل لتفسير للمعم ونظرية لحل لثنائي كلف.

## المصطلحات

لكاولين ، شبيكل ، لمنغنيز ، لرصاص ، الامتزج ، وتلوث لمباد

## Liste des tableaux

### Tableaux de texte

<b>Tableau I-1</b>	Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	25
<b>Tableau II.1</b>	il présente les éléments à doser en fonction du domaine de dosage, cas spectrométrie d'absorption atomique	77
<b>Tableau II.2</b>	Présente les éléments à doser en fonction de la longueur d'onde et la nature flamme employée, cas spectrométrie d'absorption atomique	79
<b>Tableau III.1</b>	Regroupe La teneur des éléments en % massique du kaolin de djebel edbagh	90
<b>Tableau III.2</b>	Les valeurs des capacités maximales du nickel adsorbées par divers argiles	120
<b>Tableau III.3</b>	Les valeurs des capacités maximales du plomb adsorbées par divers argiles	120
<b>Tableau III.4</b>	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du nickel par le kaolin	124
<b>Tableau III.5</b>	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du manganèse par le kaolin	126
<b>Tableau III.6</b>	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb par le kaolin	128
<b>Tableau III.7</b>	Rassemble le rapport $R_L$ en fonction de la concentration initiale du nickel, du manganèse et plomb	132
<b>Tableau III.8</b>	Paramètres cinétique du modèle de lagergren : cas du nickel	136
<b>Tableau III.9</b>	Paramètres cinétique du modèle de lagergren : cas du manganèse	136
<b>Tableau III.10</b>	Paramètres cinétique du modèle de lagergren : cas du plomb	136
<b>Tableau III.11</b>	Regroupe les différents paramètres cinétiques du modèle de Blanchard : cas du nickel	139
<b>Tableau III.12</b>	Regroupe les différents paramètres cinétiques du pseudo seconde ordre : cas du manganèse	140
<b>Tableau III.13</b>	Regroupe les différents paramètres cinétiques du pseudo seconde ordre : cas du plomb	140
<b>Tableau III.14</b>	Suivi des coefficients de régression en fonction des concentrations initiales	143
<b>Tableau III.15</b>	Regroupe les paramètres de Weber et Morris et les coefficients de Régressions pour différentes solutions initiales : cas du nickel	145
<b>Tableau III.16</b>	Regroupe les paramètres de Weber et Morris et les coefficients de Régressions pour différentes solutions initiales : cas du manganèse	146
<b>Tableau III.17</b>	Regroupe les paramètres de Weber et Morris et les coefficients de Régressions pour différentes solutions initiales : cas du plomb	146
<b>Tableau III.18</b>	Rassemble les valeurs des énergies d'activation des cations considérés	149
<b>Tableau III.19</b>	Rassemble les valeurs des capacités maximales adsorbées et les concentrations résiduelles du nickel, du manganèse et du plomb	152
<b>Tableau III.20</b>	Rassemble les paramètres du modèle de Langmuir première version à différentes température, cas nickel	156
<b>Tableau III.21</b>	Rassemble les paramètres du modèle de Langmuir première version à différentes température, cas du manganèse	157
<b>Tableau III.22</b>	Rassemble les paramètres du modèle de Langmuir première version à différentes température, cas du plomb	157
<b>Tableau III.23</b>	Rassemble les valeurs du coefficient de distribution par apport à différentes température : 20, 30et 40°C	159
<b>Tableau III.24</b>	Rassemble les valeurs des paramètres thermodynamiques à différents température : 20, 30 et 40 °C ; adsorption du nickel	161
<b>Tableau III.25</b>	Rassemble les valeurs des paramètres thermodynamiques à différents température : 20, 30 et 40 °C ; adsorption du manganèse	161

<b>Tableau III.26</b>	Rassemble les valeurs des paramètres thermodynamiques à différents température : 20, 30 et 40 °C de l'adsorption du plomb	161
<b>Tableau III.27</b>	Rassemble les concentrations résiduelles à l'équilibre du mélange binaire et tertiaire : nickel-plomb, manganèse-plomb, nickel-manganèse	163
<b>Tableau III.28</b>	Présente les valeurs des rayons atomiques et ioniques du nickel, du manganèse et du plomb	164
<b>Tableau III.29</b>	Regroupe les valeurs du coefficient de distribution $k_c$ et les quantité adsorbées des cations considérés seul et en mélange	164
<b>Tableau III.30</b>	Regroupe les valeurs les valeurs des concentrations résiduelles à l'équilibre, les quantités maximales adsorbées dans le mélange nickel-plomb et les valeurs des quantités adsorbées du nickel et plomb en mono-adsorption	165
<b>Tableau III.31</b>	<i>regroupe les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du nickel et du plomb seul par le kaolin</i>	166

## **Tableaux de l'annexe**

### ***ANNEXE I : étude de la cinétique***

#### ***I.1 Nickel***

<b>Tableau I.1.1</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Détermination du temps d'équilibre	188
<b>Tableau I.1.2</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Optimisation de la vitesse d'agitation	188
<b>Tableau I.1.3</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Optimisation du pH	188
<b>Tableau I.1.4</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Optimisation de la température	189
<b>Tableau I.1.5</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation de la granulométrie	189
<b>Tableau I.1.6</b>	concentration résiduelle du nickel :kaolin activé et non activé	189
<b>Tableau I.1.7</b>	Rendement en fonction de la vitesse d'agitation	189
<b>Tableau I.1.8</b>	Rendement en fonction du pH du milieu	189
<b>Tableau I.1.9</b>	Rendement en fonction de la température	189
<b>Tableau I.1.10</b>	Rendement en fonction de la granulométrie	189
<b>Tableau I.1.11</b>	Rendement en fonction de la qualité du kaolin	189

#### ***I.2 manganèse***

<b>Tableau I.2.1</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Détermination du temps d'équilibre	190
<b>Tableau I.2.2</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation de la vitesse d'agitation	190
<b>Tableau I.2.3</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation du pH du milieu	190
<b>Tableau I.2.4</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps : Optimisation de la température	191
<b>Tableau I.2.5</b>	Concentrations résiduelles en fonction du temps: Optimisation de la granulométrie	191
<b>Tableau I.2.6</b>	Le rendement en fonction de la vitesse d'agitation	191
<b>Tableau I.2.7</b>	Rendement en fonction du pH du milieu	191
<b>Tableau I.2.8</b>	Rendement en fonction de la température	191
<b>Tableau I.2.9</b>	rendement en fonction de la granulométrie	191

#### ***I.3 plomb***

<b>Tableau I.3.1</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Détermination du temps	192
----------------------	---	-----

	d'équilibre	
<b>Tableau I. 3.2</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation de la vitesse d'agitation	192
<b>Tableau I.3.3</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation du pH du milieu	192
<b>Tableau I.3.4</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation de la température	192
<b>Tableau I.3.5</b>	Concentrations résiduelles en fonction : Optimisation de la granulométrie	193
<b>Tableau I. 3.6</b>	Le rendement trouvé en fonction de la vitesse d'agitation	193
<b>Tableau I.3.7</b>	Rendement en fonction du pH du milieu	193
<b>Tableau I.3.8</b>	Rendement en fonction de la température	193
<b>Tableau I.3.9</b>	Rendement en fonction de la granulométrie	193

## ***ANNEXE II: mesure de quantité maximale adsorbée expérimentale***

### **II.1.Nickel**

<b>Tableau II.1.1</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 20°C	194
<b>Tableau II.1.2</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 30°C	194
<b>Tableau II.1.3</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 40°C	194

### ***II.2. Manganèse***

<b>Tableau II.2.1</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 20°C	195
<b>Tableau II.2.2</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 30°C	195
<b>Tableau II.2.3</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 40°C	195

### **II.3. Plomb**

<b>Tableau II.3.1</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 20°C	196
<b>Tableau II.3.2</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 30°C	196
<b>Tableau II.3.3</b>	Variation de la concentration initiale en fonction du temps à 40°C	196
<b>Tableau II.41</b>	Rendement en fonction de concentration initiale à 20°C	197
<b>Tableau II.4.1</b>	concentration fixée en fonction de la concentration initiale à 20°C	198

## ***ANNEXE III : modèle est isotherme d'adsorption***

### **III.1 Nickel**

<b>Tableau III.1.1</b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Freundlich de Langmuir 1 <sup>er</sup> version et de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version à 20°C	199
<b>Tableau III.1.2</b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version à 30 et 40 °C	199
<b>Tableau III.1.3</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Freundlich à 20 °C.	199
<b>Tableau III.1.4</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version à 20 °C.	199
<b>Tableau III.1.5</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version à 20 °C.	200
<b>Tableau III.1.6</b>	Isothermes d'adsorptions issues du modèle de Freundlich, de Langmuir 1 <sup>er</sup> version et de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version à 20°C	200

### ***III.2 Manganèse***

<b>Tableau III.2.1</b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Freundlich de Langmuir 1 <sup>er</sup> version et de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version à 20°C	201
<b>Tableau III.1.2</b>	rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version a 30 et 40 °C	201
<b>Tableau III.2.3</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Freundlich à 20 °C.	202

<b>Tableau III.2.4</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 2eme version à 20 °C.	202
<b>Tableau III.2.5</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version à 20 °C.	203
<b>Tableau III.2.6</b>	Isothermes d'adsorptions issues du modèle de Freundlich, de Langmuir 1er version et de Langmuir 1er version à 20°C.	203

### **III.3 Plomb**

<b>Tableau III.3.1</b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Freundlich de Langmuir 1 <sup>er</sup> version et de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version à 20°C	204
<b>Tableau III.3.2</b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version à 30 et 40 °C	204
<b>Tableau III.3.3</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Freundlich à 20 °C	205
<b>Tableau III.3.4</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 2eme version à 20 °C	205
<b>Tableau III.3.5</b>	Rassemble les valeurs de la quantité maximale adsorbée théorique selon le modèle de Langmuir 1 <sup>er</sup> version à 20 °C.	206
<b>Tableau III.3.6</b>	Isothermes d'adsorptions issues du modèle de Freundlich, de Langmuir 1er version et de Langmuir 1er version à 20°C	206

### **ANNEXE IV : Application du modèle de Lagergren et Blanchard**

<b>Tableau IV.1</b>	Variation du $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps $t$ pour le cas du nickel	207
<b>Tableau IV.2</b>	Variation du $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps $t$ pour le cas du manganèse	207
<b>Tableau IV.3</b>	Variation du $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps $t$ pour le cas du plomb	207
<b>Tableau IV.4</b>	Variation de $t/q$ en fonction du temps $t$ pour le cas du nickel	208
<b>Tableau IV.5</b>	Variation de $t/q$ en fonction du temps $t$ pour le cas du manganèse	208
<b>Tableau IV.6</b>	Variation de $t/q$ en fonction du temps $t$ pour le cas du plomb	208

### **ANNEXE V : les résultats issus de l'étude du domaine de la diffusion interne et externe**

<b>Tableau V.1</b>	Variation de $\ln C$ en fonction du temps $t$ pour le cas du nickel	209
<b>Tableau V.2</b>	Variation de $\ln C$ en fonction du temps $t$ pour le cas du manganèse	209
<b>Tableau V.3</b>	Variation de $\ln C$ en fonction du temps $t$ pour le cas du plomb	210
<b>Tableau V.4</b>	Variation de la capacité $q$ en fonction du temps $t^{1/2}$ pour le cas du nickel	210
<b>Tableau V.5</b>	Variation de la capacité $q$ en fonction du temps $t^{1/2}$ pour le cas du manganèse	210
<b>Tableau V.6</b>	Variation de la capacité $q$ en fonction du temps $t^{1/2}$ pour le cas du plomb	210
<b>Tableau V.7</b>	Variation de $\ln C$ en fonction du temps pour l'étude de la diffusion interne : cas suivi de la concentration en fonction de la vitesse d'agitation : Nickel	211
<b>Tableau V.8</b>	Variation de la constante de diffusion en fonction de la vitesse d'agitation : Nickel	211

### ***ANNEXE VI : étude thermodynamique***

<b><i>Tableau VI.1</i></b>	Rassemble les valeurs des concentrations résiduelles et capacité maximales adsorbé au palier en fonction de la température	212
<b><i>Tableau VI.2</i></b>	Variation du coefficient de distribution du soluté dans le solvant et dans la solution $k_c$ en fonction de la température	212
<b><i>Tableau VI.3</i></b>	Variation du $\ln k_c$ en fonction de l'inverse de la température	212

### ***ANNEXE VII : étude du mélange binaire***

<b><i>Tableau VII.1</i></b>	Concentrations résiduelles du nickel et du plomb en fonction du temps : mélange Ni-Pb	213
<b><i>Tableau VII.2</i></b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Langmuir généralisé sur le mélange binaire nickel-plomb à 20°C	213
<b><i>Tableau VII.3</i></b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle de Langmuir généralisé sur le mélange binaire nickel-plomb à 20°C	214
<b><i>Tableau VII.4</i></b>	Rassemble les résultats de calculs issus du modèle IST sur le mélange binaire nickel-plomb à 20°C	214

### ***Annexe VIII partie expérimentale***

<b><i>Tableau VIII.1</i></b>	Les valeurs des paramètres utilisées dans le programme réfractaire par la FRX	216
------------------------------	---	-----

## *La liste des Figures*

<b>Figure I.1</b>	Représentation schématique de la surface Interne et externe d'un adsorbant	25
<b>Figure I.2</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	30
<b>Figure I.3</b>	Classification des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003)	36
<b>Figure I.4</b>	Type d'isotherme d'adsorption en mélange binaire	39
<b>Figure I.5</b>	Feuillet tétraédrique des argiles	43
<b>Figure I.6</b>	Feuillet octaédrique des argiles	43
<b>Figure I.7</b>	Les particules d'argiles	44
<b>Figure I.8</b>	Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	48
<b>Figure I.9</b>	Schéma d'une plaquette de kaolinite	48
<b>Figure I.10</b>	Représentation d'une dislocation en surface	50
<b>Figure I.11</b>	Représentation d'une lacune	51
<b>Figure I.12</b>	Représentation d'un groupement interstitiel	51
<b>Figure III.A</b>	Analyse thermiques différentielles du kaolin	91
<b>Figure III.D</b>	Analyse du kaolin brut de la région Guelma par spectroscopie d'infra-rouge	92
<b>Figure III.B</b>	Présentation de la structure du kaolin de djebel dbagh de Guelma par microscope à balayage électronique	93
<b>Figure III.C</b>	Présentation de la structure du kaolin de djebel dbagh de Guelma activée par microscope à balayage électronique	93
<b>Figure III.D</b>	Analyse du kaolin brut de la région Guelma par diffraction aux rayons X	93
<b>Figure III.1</b>	Concentration résiduelle en nickel, en manganèse et en plomb en fonction du temps	97
<b>Figure III.2</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps; optimisation de la vitesse d'agitation	98
<b>Figure III.3</b>	Rendement de l'élimination du nickel en fonction de la vitesse d'agitation	99
<b>Figure III.4</b>	Concentration résiduelle du manganèse en fonction temps; optimisation de la vitesse d'agitation	99
<b>Figure III.5</b>	Rendement de l'élimination du manganèse en fonction de la vitesse d'agitation	100
<b>Figure III.6</b>	Concentration résiduelle du plomb en fonction temps; optimisation de la vitesse d'agitation	101
<b>Figure III.7</b>	Le rendement d'élimination du plomb en fonction de la vitesse d'agitation	101
<b>Figure III.8</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps; optimisation du pH	102
<b>Figure III.9</b>	Rendement de l'élimination du nickel en fonction du pH	103

<b>Figure III.10</b>	Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps; optimisation du pH	104
<b>Figure III.11</b>	Rendement de l'élimination du manganèse en fonction du pH	104
<b>Figure III.13</b>	Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps; optimisation du pH	105
<b>Figure III.14</b>	Rendement de l'élimination du plomb en fonction du pH	106
<b>Figure III.15</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps; optimisation de la température	107
<b>Figure III.16</b>	Rendement de l'élimination du nickel en fonction de la température	107
<b>Figure III.17</b>	Concentration résiduelle manganèse en fonction du temps; optimisation de la température	108
<b>Figure III.18</b>	Rendement de l'élimination du manganèse en fonction de la température	108
<b>Figure III.19</b>	Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps : optimisation de la température	109
<b>Figure III..20</b>	Rendement de l'élimination du plomb en fonction de la température	110
<b>Figure III.21</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps; optimisation de la granulométrie	111
<b>Figure III.22</b>	Rendement de l'élimination du plomb en fonction de la granulométrie du kaolin	111
<b>Figure III.23</b>	Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps; optimisation de la granulométrie	112
<b>Figure III.24</b>	Rendement de l'élimination du manganèse en fonction de la granulométrie	112
<b>Figure III.25</b>	Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps; optimisation de la granulométrie	113
<b>Figure III 26</b>	Rendement de l'élimination du plomb en fonction de la granulométrie	114
<b>Figure III.27</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps ; optimisation de teneur d'acide	115
<b>Figure III.28</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps, kaolin purifier et activer	115
<b>Figure III.29</b>	Rendement d'élimination du nickel en fonction de la qualité de surface du kaolin	116
<b>Figure III.30</b>	Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps ; effet de concentration initiale	117
<b>Figure III.31</b>	Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps ; effet de concentration initiale	117
<b>Figure III.32</b>	Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps; effet de concentration initiale	118
<b>Figure III.33</b>	Rendement d'élimination du nickel, du manganèse et du plomb en fonction de la concentration initiale	118
<b>Figure III.34</b>	Quantité adsorbée en nickel, en manganèse et en plomb en fonction de la concentration initiale	119
<b>Figure III.35</b>	Modèle de Freundlich pour l'adsorption du nickel	123
<b>Figure III.36</b>	Equation de Langmuir 1er version pour l'adsorption du nickel	123
<b>Figure III.37</b>	Equation de Langmuir 2eme version pour l'adsorption du manganèse	124

<b>Figure III.38</b>	Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du manganèse	125
<b>Figure III.39</b>	Equation de Langmuir 1er version pour l'adsorption du manganèse	125
<b>Figure III.40</b>	Equation de Langmuir 2eme version pour l'adsorption du manganèse	126
<b>Figure III.41</b>	Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb	127
<b>Figure III.42</b>	Présentation du modèle de Langmuir 1 <sup>re</sup> version sur l'adsorption du plomb	127
<b>Figure III.43</b>	Présentation du modèle de Langmuir 2 <sup>eme</sup> version sur l'adsorption du plomb	128
<b>Figure III.44</b>	L'isotherme d'adsorption du nickel sur kaolin	129
<b>Figure III.45</b>	L'isotherme d'adsorption du manganèse sur kaolin	130
<b>Figure III.46</b>	L'isotherme d'adsorption du plomb sur kaolin	130
<b>Figure III.47</b>	Application du modèle Lagergren sur la cinétique d'adsorption du nickel	134
<b>Figure III.48</b>	Application du modèle de Lagergren sur la cinétique d'adsorption du manganèse	135
<b>Figure III.49</b>	Application du modèle de Lagergren sur la cinétique d'adsorption du plomb	135
<b>Figure III.50</b>	Application du modèle Blanchard sur la sorption du nickel	138
<b>Figure III.51</b>	Application du modèle de Blanchard sur la sorption du manganèse	139
<b>Figure III.52</b>	Application du modèle de Blanchard sur la sorption du plomb	139
<b>Figure III.53</b>	Variation du logarithme de la concentration résiduelle du nickel en fonction du temps à 20°C ; cas transport externe	142
<b>Figure III.54</b>	Variation du logarithme de la concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps à 30°C ; cas transport externe	142
<b>Figure III.55</b>	Variation du logarithme de la concentration résiduelle du plomb en fonction du temps à 40°C ; cas transport externe	142
<b>Figure III.56</b>	Evaluation de la quantité du nickel adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour différentes solutions initiales ; transport externe	144
<b>Figure III.57</b>	Evaluation de la quantité du manganèse adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour différentes solutions initiales ; transport externe	144
<b>Figure III.58</b>	Evaluation de la quantité du manganèse adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour différentes solutions initiales ; transport externe	145
<b>Figure III.59</b>	Constante de vitesse en fonction de la vitesse d'agitation pour l'étude de la diffusion extragranulaire ; cas du nickel	147
<b>Figure III.60</b>	Constante de vitesse en fonction de la température du milieu pour l'étude de la diffusion intragranulaire ; cas du nickel	147
<b>Figure III.61</b>	Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température du milieu ; cas de l'énergie d'activation	149
<b>Figure III.62</b>	Suivi de la quantité adsorbée à l'équilibre des cations considérés en fonction de la concentration initiale à 30°C	151
<b>Figure III.63</b>	Suivi de la quantité adsorbée à l'équilibre des cations considérés en fonction de la concentration initiale à 40°C	151

<b>Figure III.64</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 20°C sur le procédé d'élimination du nickel	152
<b>Figure III.65</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 30°C sur le procédé d'élimination du nickel	153
<b>Figure III.66</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 40°C sur le procédé d'élimination du nickel	153
<b>Figure III.67</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 20°C sur le procédé d'élimination du manganèse	154
<b>Figure III.68</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 30°C ; sur le procédé d'élimination du manganèse	154
<b>Figure III.69</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 40°C ; sur le procédé d'élimination du manganèse	155
<b>Figure III.70</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 20°C ; sur le procédé d'élimination du plomb	155
<b>Figure III.71</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 30°C ; sur le procédé d'élimination du plomb	156
<b>Figure III.72</b>	Application du modèle de Langmuir 1 <sup>ER</sup> version à 40°C ; sur le procédé d'élimination du plomb	156
<b>Figure III.70</b>	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température pour le nickel, le manganèse et plomb	160
<b>Figure III.71</b>	Suivi des concentrations résiduelles du nickel et du plomb dans la même solution en fonction du temps	163
<b>Figure III.72</b>	Présentation de l'isotherme d'adsorption du nickel et du plomb dans le mélange nickel-plomb	166
<b>Figure III.73</b>	Modèle de Langmuir généralisé pour le mélange binaire nickel-plomb	168
<b>Figure III.74</b>	Modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% Nickel et 50% du plomb »	169
<b>Figure III.75</b>	Présentation des isothermes expérimentaux et du Modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% Nickel et 50% du plomb »	170
<b>Figure III.76</b>	Présentation du Modèle de IAST pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% Nickel et 50% du plomb »	170
<b>Figure III.77</b>	Présentation des isothermes expérimentaux et du Modèle ISAT pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% Nickel et 50% du plomb »	171

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	2
<b>Chapitre 1 : partie bibliographique</b>	
1. Etude bibliographique	5
1.1 L'eau et la pollution	5
1.1.1 Les principaux types de polluants	6
1.1.1.1 Les matières organiques fermentescibles	6
1.1.1.2 Les éléments minéraux nutritifs	6
1.1.1.3 Les cations métalliques	7
1.1.1.4 La pollution des eaux par les composés organiques	8
1.1.1.5 Les hydrocarbures	8
1.1.2 Les différents types de pollution	8
1.1.2.1 La pollution domestique et urbaine	8
1.1.2.2 La pollution industrielle	9
1.1.2.3 La pollution d'origine agricole	9
1.1.2.4 La pollution naturelle	9
1.1.2.5 La pollution d'origine atmosphérique	10
1.1.3 Les effets de la pollution	10
1.1.3.1 Les conséquences sanitaires	10
1.1.3.2 Les conséquences écologiques	10
1.1.3.3 Les conséquences économiques	11
1.2 Les métaux lourds	11
1.2.2 Nickel	12
1.2.2.1 Fiche technique	12
1.2.2.2 Impact sur la santé	12
1.2.2.3 Impact sur l'environnement	13
1.2.3 Manganèse	14
1.2.3.1 Fiche technique	14
1.2.3.2 Effets sur la santé	14
1.2.3.3 Impact sur l'environnement	15
1.2.4 Plomb	15
1.2.4.1 Fiche technique	16

1.2.4.2	Effet du plomb sur la santé	16
1.2.4.3	Effets du plomb sur l'environnement	17
1.3	La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques	18
1.3.2	La précipitation chimique	18
1.3.3	Coagulation-floculation	18
1.3.4	L'osmose inverse	19
1.3.5	L'échange d'ions	20
1.3.6	L'électrolyse	20
1.3.7	L'électrodéposition	20
1.3.8	L'électrocoagulation	21
1.3.9	L'extraction liquide -liquide	21
1.3.10	La microfiltration	21
1.3.11	L'ultrafiltration	22
1.3.12	l'électrodialyse	23
1.4	l'adsorption	23
1.4.2	L'adsorption chimique	24
1.4.3	L'adsorption physique	24
1.4.4	L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique	24
1.4.4.1	Micropores, mésopores et macropores	25
1.4.4.2	La surface spécifique des adsorbants	25
1.4.4.3	Les différents processus de transport dans les adsorbants	26
1.4.4.4	Transfert de masse externe (diffusion externe)	26
1.4.4.5	Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)	27
1.4.4.5.1	Système gaz	27
1.4.4.5.2	Un système liquide	28
1.4.4.6	Diffusion de surface	29
1.4.4.6.1	Transfert externe est dominant	30
1.4.4.6.2	Diffusion de surface est dominante	30
1.4.4.6.3	Diffusion dans les pores est dominante	31
1.4.5	Les principaux adsorbants	31
1.4.5.1	Charbons actifs	31
1.4.5.2	Zéolites	31
1.4.5.3	Gels de silice	32

1.4.5.4	Alumines activées	32
1.4.5.5	Adsorbants à base de polymères	32
1.5	Les techniques d'étude de l'élimination des cations métalliques	32
1.5.2	Les études cinétiques en réacteur discontinu	33
1.5.3	Les isothermes de sorption	35
1.5.3.1	Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	35
1.5.3.2	Modèles mathématiques en corps pur	37
1.5.3.2.1	Le modèle de Freundlich	37
1.5.3.2.2	Le modèle de Langmuir	38
1.5.3.2.3	Isothermes d'adsorption en mélange	39
1.5.3.2.4	Types d'isothermes en mélange	39
1.5.3.2.5	Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés	39
1.5.3.2.5.1	Modèle de FREUNDLICH étendu	39
1.5.3.2.5.2	Modèle de LANGMUIR généralisé	40
1.5.3.2.5.3	Modèles étendus pour toutes isothermes	40
1.5.3.2.5.4	Modèles pour l'adsorption compétitive « IAST »	40
1.6	Les argiles	42
1.6.2	Etude microstructurale	43
1.6.3	Structure des argiles	43
1.6.3.1	Les Kaolinites	44
1.6.3.2	Les Illites	44
1.6.3.3	Les Smectites	45
1.6.4	Texture des argiles	45
1.6.5	Capacité d'échange cationique	46
1.7	Le kaolin	46
1.7.2	Structure minéralogique de la kaolinite	47
1.7.2.1	Morphologie	48
1.7.2.2	Composition chimique	48
1.7.3	Nature des liaisons	48
1.7.3.1	La liaison covalente ou liaison par électrons partagés	49
1.7.3.2	La liaison ionique.	49
1.7.3.3	La liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée.	49
1.7.3.4	L'électronégativité	49
1.7.4	Défauts et cristallinité	50

1.7.4.1 Les défauts	50
1.7.4.2 La cristallinité	51
1.7.5 Propriétés acido/basiques des surfaces	51
1.8 Conclusion	52
Références bibliographiques	55

## **Chapitre II : partie expérimentale**

2.1 Préparation de l'adsorbant	66
2.1.1 Etape préliminaire	66
2.1.2 Purification	66
2.1.3 Séchage	67
2.1.4 Préparation de l'échantillon	67
2.2 Méthodes de caractérisation du solide	67
2.2.1 Caractérisation par fluorescence X (FRX)	67
2.2.1.1 Préparation de l'échantillon	67
2.2.1.2 Analyse par fluorescence X (FRX)	68
2.2.2 Caractérisation par diffraction X (DRX)	69
2.2.2.1 Préparation de l'échantillon	69
2.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	70
2.2.3 Caractérisation par infrarouge	70
2.2.3.1 Préparation de l'échantillon	70
2.2.3.2 Analyse par infrarouge	71
2.2.4 Analyse thermique différentielle	72
2.2.5 Surface spécifique B.E.T.	72
2.3 Dosage des cations métalliques	74
2.3.1 Spectrométrie d'adsorption atomique	74
2.3.1.1 Dosage des métaux lourds	75
2.3.1.1.1 Principe	76
2.3.1.1.2 Réactifs	76
2.3.1.2 Appareillages	77
2.3.1.3 Appareillages	77
2.3.1.4 Mode opératoire	77
2.3.1.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage	77
2.3.1.4.2 Mesures	77

2.3.1.4.3	Essais de contrôle	78
2.4	Protocoles expérimentaux	78
2.4.1	Dispositif expérimental	78
2.4.2	Cinétique d'adsorption	79
2.4.3	Isothermes d'adsorption	81
2.4.4	L'adsorption du mélange binaire sur le kaolin	81
	Références bibliographiques	84
<b>Chapitre III : traitement de résultats</b>		
3.1	Introduction	87
3.2	Caractérisation du solide	87
3.2.1	Composition chimique	88
3.2.2	Analyse thermique différentielle	88
3.2.3	Analyse par infra-rouge	89
3.2.4	Caractérisation par microscope à balayage électronique MEB	90
3.2.5	Caractérisation par diffraction x	91
3.2.6	Surface spécifique BET	92
3.2.7	Composition approchée du kaolin	92
3.2.8	Détermination du point de charge zéro	93
3.3	Procédé d'élimination du nickel, manganèse et plomb	94
3.3.1	Détermination du temps d'équilibre	94
3.3.2	Optimisation des paramètres influençant	95
3.3.2.1	Influence de la vitesse d'agitation :	96
3.3.2.1.1	Adsorption du nickel	96
3.3.2.1.2	Adsorption de manganèse	97
3.3.2.1.3	Adsorption du plomb	98
3.3.2.2	Influence du pH	100
3.3.2.2.1	Adsorption du nickel	100
3.3.2.2.2	Adsorption du manganèse	101
3.3.2.2.3	Adsorption du plomb	103
3.3.2.3	Influence de la température	104
3.3.2.3.1	Adsorption du nickel	104
3.3.2.3.2	Adsorption du manganèse	105
3.3.2.3.3	Adsorption du plomb	107
3.3.2.4	Influence de la granulométrie	108

3.3.2.4.1	Adsorption du nickel	108
3.3.2.4.2	Adsorption du manganèse	110
3.3.2.4.3	Adsorption du plomb	111
3.3.2.5	Effet de l'activation chimique du kaolin	112
3.3.3	Détermination de la capacité maximale	114
3.3.4	Isothermes d'adsorption	119
3.3.4.1	Modélisation	119
3.3.4.1.1	Cas du nickel	120
3.3.4.1.2	Cas du manganèse	122
3.3.4.1.3	Cas du plomb	124
3.3.4.2	Les isothermes d'adsorptions	126
3.3.4.3	Détermination de la qualité de l'adsorption	129
3.3.5	Cinétique de sorption : Détermination de l'ordre de la réaction	131
3.3.5.1	Pseudo premier ordre	131
3.3.5.2	Pseudo second ordre	135
3.3.6	Détermination des étapes limitantes	139
3.3.6.1	Transport externe	139
3.3.6.2	Transport interne	141
3.3.7	Détermination des domaines limités par la diffusion	144
3.3.7.1	Diffusion externe	144
3.3.7.1.1	Domaine de régime cinétique	144
3.3.7.1.2	Domaine de régime diffusionnel	145
3.3.7.2	Diffusion interne	145
3.3.8	Détermination de l'énergie d'activation	146
3.4	Étude thermodynamique	148
3.4.1	Détermination des constantes thermodynamiques (b) de l'équation de Langmuir première version à différentes températures	148
3.4.1.1	Effet de la concentration initiale à 30 et 40°C	148
3.4.1.2	Présentation du modèle de Langmuir à 30 et 40°C	150
3.4.1.2.1	Cas de l'adsorption du nickel	150
3.4.1.2.2	Cas de l'adsorption du manganèse	151
3.4.1.2.3	Cas de l'adsorption du plomb	153
3.4.2	Détermination des paramètres thermodynamiques	155
3.5	Adsorption du mélange a proportion égale sur le kaolin	160

3.5.1	Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre	160
3.5.2	Effet de la concertation initiale pour un mélange binaire	161
3.5.3	Isotherme d'adsorption du mélange binaire	163
3.5.4	Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire	165
3.5.4.1	Modèle de Langmuir généralisé	165
3.5.4.2	Théorie de la solution adsorbée idéale	168
	(I.A.S.T.)	
3.6	Conclusion	169
	Référence bibliographique	172
	<b>Conclusion générale</b>	183
<b>Annexes</b>		
	Annexe I : étude de la cinétique d'adsorption	187
	Annexe II : mesure de la quantité maximale adsorbée	193
	Annexe III : Modèle est isotherme d'adsorption	196
	Annexe IV : Application du modèle de Lagergren et Blanchard	206
	Annexe V : Résultats issus de l'étude du domaine de la diffusion interne et externe.	208
	Annexe VI : étude thermodynamique	211
	Annexe VII : étude du mélange binaire	212
	Annexe VIII	215

# **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 [1], la coagulation-floculation [2], l'électrolyse [3], l'extraction par solvant [4], l'osmose inverse [5], et l'adsorption sur charbon actif [6].

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 notre laboratoire s'est fixé 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 cette thèse 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 en mono et en mélange binaire.

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 nickel, du manganèse et du plomb 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.

Ensuite nous utiliserons les mesures expérimentales pour la détermination de l'ordre de la vitesse d'adsorption, les domaines de diffusions et les paramètres thermodynamiques.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous aborderons une étude sur le procédé d'élimination d'un mélange binaire constitué de nickel et plomb à concentration égale, selon les étapes suivantes :

- l'étude cinétique pour déduire l'équilibre solide-liquide ;
- l'effet de la concentration initiale de la solution ;
- les isothermes d'adsorption expérimentales ;
- les modèles mathématiques spécifiques aux mélanges binaires.

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.

# Partie théorique

# CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude qui fait l'objet de cette thèse est basée essentiellement sur la valorisation du kaolin de djebel dbagh de Guelma dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en métaux toxiques : l'élimination des cations métalliques en solution par un adsorbant solide (le kaolin de Guelma).

Dans ce contexte, nous avons orienté notre étude bibliographique sur la pollution des eaux, le phénomène d'adsorption et le kaolin en tant qu'adsorbant.

Nous abordons en premier lieu la pollution des eaux avec ces différents aspects à savoir les principaux polluants, les différents types de pollutions et leurs impacts sur l'homme et son environnement. Une présentation détaillée sur les trois cations métalliques mis en examen l'occurrence nickel, manganèse et plomb vient compléter cette partie.

Ce chapitre comprend également un aperçu général sur quelques techniques de séparations et une étude détaillée sur le phénomène d'adsorption : la cinétique d'adsorption, la diffusion du cation métallique, l'isotherme d'adsorption, et le modèle d'adsorption. Des notions sur l'ordre de vitesse cinétique sont aussi présentées. Dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons des notions de base sur les argiles et une étude approfondie sur le kaolin.

## 1.9 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 éternel.

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 [6].

En effet, les multiples rejets liquides industrielles 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 [7]. 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.

## **1.9.2 Les principaux types de polluants**

La pollution des ressources en eau peut avoir de multiples origines. Il y a, bien sûr, toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles. Mais, il existe aussi des pollutions naturelles de l'eau, qui rendent celle-ci impropre à la consommation par l'homme.

### ***1.1.1.6 Les matières organiques fermentescibles***

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier).

La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune [8]. D'après Serge H et al [9], les matières organiques présentes dans les eaux sont influencées par plusieurs variables environnementales, principalement l'oxygène dissous, la température et le pH du milieu. Ces espèces qui peuvent jouer un rôle important dans les milieux aquatiques dulcicoles, se sont avérées potentiellement indicatrices de la qualité des eaux.

### ***1.1.1.7 Les éléments minéraux nutritifs***

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux, que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable. L'exemple flagrant et l'emploi abusif d'engrais

minéraux qui conduit automatiquement à une contamination des nappes phréatiques par les nitrates [10].

#### ***1.1.1.8 Les 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 [11]. 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 [12].

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 [13]. 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.

#### ***1.1.1.9 La pollution des eaux par les composés organiques***

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le

cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire. Le cas le plus fréquent dans la contamination des eaux par des substances organiques est la décharge non contrôlée [14].

#### ***1.1.1.10 Les hydrocarbures***

Cette pollution est très dangereuse pour l'homme et son environnement, vu la diversité et la toxicité des éléments appartenant à cette grande famille d'hydrocarbure. Durant la guerre du golfe 90/91, la pollution par des hydrocarbures a engendré une énorme catastrophe environnementale dans la zone désertique du Koweït, par la formation des lacs de pétrole.

Ce bouleversement environnemental a provoqué la contamination non seulement des eaux mais aussi des sédiments [15]. Dans le même contexte M. Jarjoui et al. [16], ont montré que la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), possédant une activité cancérigène dans les eaux souterraines au nord de la France. Ce constat a permis aux autorités adéquates de prendre en charge cette contamination. Heureusement pour l'humanité que des investigations et des études environnementales sont en cour de réalisation.

### **1.9.3 Les différents types de pollution**

#### ***1.9.3.1 La pollution domestique et urbaine***

Chaque algérien utilise en moyenne 25 litres d'eau par jour (rapport annuel ADE 2006), dont la quasi-totalité est ensuite rejetée. Les eaux ménagères, qui représentent les deux tiers du total des eaux usées domestiques, contiennent, notamment, des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales.

A cela il faut ajouter les eaux usées rejetées (effluents) par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, etc.

L'étude réalisée par la direction de recherche appliquée de groupe Sider sous la demande de la direction de l'hydraulique de la wilaya de Annaba pour le contrôle des eaux de rejets domestiques est orienté dans ce contexte. Les résultats ont montré la présence de nombreux polluants nocifs qui dépassent la teneur limite exigée par les autorités algériennes.

Parmi ces intrant nocifs nous constatant les nitrates, les nitrites, les détergents, les huiles-graisses, les métaux lourds [17].

#### ***1.9.3.2 La pollution industrielle***

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du process industriel.

Parmi les industries considérées habituellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papeteries, la chimie, les traitements de surface et surtout la sidérurgie, où cette dernière régénère une pollution liquide solide et atmosphérique.

Le travail réalisé par L. Marzouki et al [18], est orienté dans ce sens. Ils ont démontré dans leur étude que la pollution régénérée par le complexe sidérurgique d'El-Hadjar présente un risque majeur sur la santé de l'homme et son environnement proche.

### ***1.9.3.3 La pollution d'origine agricole***

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses des ressources en eau. Lorsque l'on considère les pollutions d'origine agricole, il faut englober à la fois celles qui ont trait aux cultures et à l'élevage.

Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites. Ces derniers présents dans l'eau peuvent causer des effets néfastes sur l'homme et son environnement [19].

### ***1.9.3.4 La pollution naturelle***

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

La diminution du niveau de l'eau dans les nappes approximatives des côtes maritimes peut augmenter le taux de salinité. Ce phénomène a été étudié par Rouaida Trabelsi et al [20] ; lors du suivi de l'évolution de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie, où ils ont trouvé des taux de salinités considérables provoquer par une piézométrie inférieure au niveau de la mer.

### ***1.9.3.5 La pollution d'origine atmosphérique***

L'atmosphère terrestre contient un certain nombre de polluants qui, sous l'effet des pluies, peuvent contaminer le sol. Par ruissellement ou infiltration, ces polluants vont ensuite migrer vers les eaux superficielles et souterraines. Parmi ces cas, nous citerons le phénomène des pluies acides qui engendrent des conséquences plus au moins néfastes sur la végétation [21].

Le problème des poussières de minerais de fer est aussi cité dans la pollution des eaux. Décantées soient dans le sol, soient dans l'eau peut avoir un effet néfaste sur les eaux superficielles et souterraines.

Le cas des eaux superficielles d'oued Meboudja (Annaba Est Algérie) avoisinant le complexe sidérurgique d'El-Hadjar est l'exemple parfait de la pollution des eaux par les poussières sidérurgiques [22].

#### **1.9.4 Les effets de la pollution**

##### ***1.9.4.1 Les conséquences sanitaires***

Les effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine sont, bien évidemment, ceux qui doivent être considérés en priorité. Ils seront souvent différents selon le mode de contamination de l'homme, par ingestion ou par simple contact, sans oublier les modes de contamination intermédiaires, tels que la consommation de poissons eux-mêmes contaminés par une eau polluée [23].

Pour ce qui est de l'eau potable, les pays développés ont établi des normes très strictes pour la qualité sanitaire de l'eau. S'il y a pollution, elle doit être éliminée durant le traitement.

Il n'en va pas de même sur la totalité de la planète, puisque les maladies d'origine hydrique tuent encore aujourd'hui des millions de personnes par an dans le Tiers-Monde. Il peut s'agir, de pathologies liées à l'absorption d'eau polluée, vecteur d'épidémies microbiologiques ou de produits toxiques, ou de pathologies liées à un simple contact avec le milieu aquatique (ce qui est le cas de nombreuses parasitoses).

L'étude réalisée par Patrice Bourée et al [24], va dans ce sens, ils montrent clairement l'effet et les causes de la contamination de l'homme par des différents parasitoses.

##### ***1.9.4.2 Les conséquences écologiques***

Les conséquences écologiques de la pollution des ressources en eau se traduisent par la dégradation des écosystèmes aquatiques. Comme tout milieu naturel, un écosystème aquatique dispose d'une capacité propre à éliminer la pollution qu'il subit : c'est sa capacité d'autoépuration.

Cependant, lorsque l'apport de substances indésirables est trop important, que cette capacité épuratoire est saturée, les conséquences écologiques peuvent être de différentes natures. Ainsi, un apport accidentel massif de substances toxiques peut provoquer une catastrophe écologique spectaculaire au niveau de la faune aquatique. Le cas des rivières andorranes est un exemple typique des conséquences écologiques des écosystèmes aquatiques [25].

### **1.9.4.3 Les conséquences économiques**

Les conséquences de la pollution des ressources en eau sur l'économie d'une ville, d'une région ou d'un pays peuvent prendre plusieurs formes. Les exemples sont nombreux de sites ayant fondés leur prospérité sur l'exploitation de riches ressources en eau... et qui pâtirent durement d'une gestion inconsidérée de cette même ressource, estimée à tort comme inépuisable et souillable à volonté.

Les sociétés économiquement développées ont fini par prendre conscience, ces dernières décennies, que l'augmentation continue des pollutions et des prélèvements d'eau risquaient de compromettre le développement futur.

En Algérie, selon l'étude réalisée par Redjem Hadeff et al [26], nous serons confrontés à une pénurie d'eaux quasi-endémique entre 2010 et 2025. La facture actuelle des épidémies de MTH (maladie à transmission hydrique) est très lourde. Elle est évaluée à l'équivalent du budget de construction de plus d'une dizaine de stations de traitement des eaux.

## **1.10 LES MÉTAUX 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). Par une généralisation approximative, les métaux de la classification périodique exceptés sont ceux des deux groupes I et II. Cette appellation est donnée aux éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes [27] caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ .

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 [28], K. Moustaid et al [29], C. Harpet [31] et autres. Pour notre part, nous nous sommes intéressés dans notre étude à l'élimination du nickel, du manganèse et du plomb vu l'ampleur de leur danger pour l'homme et son environnement et leur présence dans nos eaux superficielles [22].

### **1.10.2 Nickel**

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve combiné au soufre, à l'arsenic dans la nickéline. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages [32].

### **1.10.2.1 Fiche technique**

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[ Ar ] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	735 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol <sup>-1</sup>

### **1.10.2.2 Impact sur la santé**

L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminées par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel.

En petite quantité est essentiel, mais quand l'absorption est trop importante elle peut présenter un risque pour la santé. L'absorption de quantités trop importantes peut avoir des conséquences très dangereuses telles que : un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, Embolies pulmonaires, Asthme et bronchite chronique et aussi des problèmes cardiaques.

Dans ce contexte, N.Hfaïedh et al [33], ont réalisé leur travail, en comparant les effets du nickel sur la fonction rénale de rats nourris. La finalité de cette étude a montré que le nickel seul provoque une augmentation des taux de la créatininémie et de l'urémie entre le 10<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup> jour de traitement, ce qui témoigne de l'installation d'une insuffisance rénale transitoire.

V. Spinelli et al [34], eux aussi ont travaillé sur l'effet des métaux lourds sur la santé. Ils ont montré que l'effet d'adsorption du nickel dans le milieu du travail engendre un asthme professionnel. Ce cas a été vérifié sur un ouvrier travaillant dans un milieu professionnel libérant du nickel.

### **1.10.2.3 Impact sur l'environnement**

En général, le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets, ensuite il est déposé sur sol après une réaction avec l'eau de pluie. Il peut finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées.

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

L'étude réalisée par L. Nordmyr et al. [35], est orientée dans ce sens. Elle explique l'effet du nickel associé à d'autres cations métalliques (aluminium, le cobalt, cadmium, le cuivre, le manganèse et le zinc) sur l'environnement en présence des terres contaminées par l'acide sulfurique dans la zone boréale (Finlande).

L'effet du nickel sur les plantes, les poissons, l'herbier de mer et les micro-organismes est aussi nuisible. A haute concentration dans des sols peut endommager les plantes [36] et dans les eaux de surface peut contaminer les poissons [37].

Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel, mais en général après un certain temps ils développent une résistance au nickel [38].

Pour les animaux le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsque ça dépasse les quantités maximales tolérées [39]. Il peut provoquer alors, différents types de cancer à différents endroits du corps et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.

### **1.10.3 Manganèse**

Le manganèse est un métal gris clair, brillant comme l'acier, avec des reflets rougeâtres. Il se situe en tête de la colonne VII A de la classification périodique et au centre de la série des éléments dits de transition de la quatrième période, entre le chrome et le fer. Il possède des analogies aussi bien avec les éléments de transition qu'avec ceux de sa propre colonne : technétium et rhénium (...) [32].

#### **1.10.3.1 Fiche technique**

Numéro atomique	25
Masse atomique	54,9380 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,5
Masse volumique	7,43 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C

Température de Fusion	1247 °C
Température d'ébullition	1962 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,08 nm (+2) ; 0,046 nm (+7)
Isotopes	1
Configuration électronique	[ Ar ] 3d5 4s2
Energie de première ionisation	716 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1489 kJ.mol <sup>-1</sup>

### ***1.10.3.2 Effets sur la santé***

Le manganèse est un composé très commun qu'on peut trouver partout sur terre. Il est nécessaire à l'homme pour survivre mais il est aussi toxique à des teneurs importantes. Sa consommation chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes.

Les aliments contenant les concentrations les plus élevées sont les grains de riz, les grains de soja, les œufs, les noix, l'huile d'olive, les haricots verts et les huîtres. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

En effet, il est très claire maintenant qu'une exposition exagérée au manganèse affecte plusieurs systèmes organiques chez l'être humain, le plus sensible étant le système nerveux central [40], mais comprenant aussi les systèmes respiratoire, reproducteur et cardiaque [41]. Une exposition chronique à des concentrations très élevées de manganèse (généralement plusieurs mg/m<sup>3</sup> par inhalation), quelle que soit la voie d'exposition, peut causer une grave maladie neurologique clinique appelée manganisme [42].

### ***1.10.3.3 Impact sur l'environnement***

Le manganèse est présent naturellement dans l'environnement, sous la forme solide dans le sol et dans l'eau. Les particules de manganèse dans l'air sont présentes dans les particules de poussières. Elles se déposent sur terre en général en quelques jours.

L'homme augmente les concentrations en manganèse dans l'air par l'activité industrielle et en brûlant les fluides fossiles. Le manganèse provenant de sources humaines peut aussi pénétrer dans les eaux de surface, les eaux souterraines, et les eaux d'égout.

L'utilisation de pesticides à base des oxydes de manganèse déclenche une contamination du sol et aussi au fil du temps des eaux souterraines [43].

Chez les animaux, le manganèse est un composant essentiel pour plus de 36 enzymes qui sont utilisés pour le métabolisme de l'hydrate de carbone, des protéines [44], mais en surplus il peut provoquer des perturbations du foie, des poumons, du système vasculaire, une diminution de la pression artérielle, des échecs dans le développement des fœtus et des dommages au cerveau [45].

Dans le sol, les concentrations hautement toxiques en manganèse peuvent déclencher un grossissement des parois cellulaires, un étiolement des feuilles, et des points marrons sur les feuilles. Ces symptômes peuvent aussi être dus à un manque de manganèse.

#### **1.10.4 Plomb**

Le plomb est un métal existant à l'état naturel qui est présent partout dans l'environnement (dans les roches, le sol, l'eau et l'air). Même si on l'extrait du sol, qu'on le traite par fusion et qu'on l'utilise pour la fabrication d'outils et d'objets ornementaux depuis l'ère préhistorique.

Les concentrations du plomb dans l'environnement n'ont cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle et surtout par son addition à l'essence [32].

##### ***1.10.4.1 fiche technique***

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d' ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[ Xe ] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb <sup>2+</sup> / Pb ) ; -1,5 V ( Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup> )

#### ***1.10.4.2 Effet du plomb sur la santé***

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides.

Il est considéré parmi l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain par diverse façon et la plus importante c'est lors de l'ingestion de nourriture [46].

Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb.

Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Cependant, même de petites quantités de plomb peuvent être dangereuses, en particulier pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes [47, 48].

Les symptômes d'une exposition prolongée à des quantités plus faibles de plomb peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. L'anémie est fréquente et les lésions du système nerveux peuvent entraîner des déficiences intellectuelles. Au nombre des autres symptômes figurent la perte d'appétit, des douleurs abdominales, la constipation, la fatigue, l'insomnie, l'irritabilité et des maux de tête [47].

#### ***1.10.4.3 Effets du plomb sur l'environnement***

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb qu'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de ce dernier dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé [49].

Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [50].

Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des tuyaux. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est la raison essentielle qui a amené à changer les tuyauteries destinées au transport d'eau potable par des tuyaux en PVC ou/et en béton pour la sauvegarde de l'être humain et l'environnement.

Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol.

Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être aussi perturbées [51]. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles [52].

## **1.11 LA DÉPOLLUTION DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX 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.

### **1.11.2 La précipitation chimique**

La précipitation consiste à transformer les composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels [53], 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 [54]. L'élimination des ions métalliques nécessite plusieurs étapes à différentes pH, dû à l'existence d'une plage optimale de pH caractérisant chaque métal [55].

La précipitation par les carbonates permet d'obtenir des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente [56]. 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.

### **1.11.3 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 [57]. 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 floc, 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 [58].

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 floculant déstabilise les particules en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux qui précipiteront plus facilement [59]. 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.

### **1.11.4 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 [60]. 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 que 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 [61] et pose des problèmes de régénération [62]. De plus, l'osmose inverse ne permet qu'un traitement de 75% du volume d'eau à traiter [61]. Le problème du colmatage des membranes est relativement rapides [63].

#### **1.11.5 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 utilisé par des polymères de synthèses [64].

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 [65].

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 [66].

#### **1.11.6 L'électrolyse**

L'électrolyse permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire par transfert de phase entre la solution et la cathode solide. Cette méthode s'emploie surtout pour des fortes concentrations en cations (g/l) [67].

La complexité des effluents à traiter limite l'utilisation d'une telle méthode par réduction du rendement énergétique de l'installation et par empoisonnement des électrodes. Cette méthode permet d'atteindre des concentrations résiduelles de l'ordre de mg/l [68].

#### **1.11.7 L'électrodéposition**

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minières et métallurgie, de transformation des métaux.

Dans ce procédé pour la récupération de métaux, nous utilisons des anodes insolubles spécifiques aux ions métalliques à extraire. Pour ce procédé l'enlèvement se fait individuellement à des concentrations limitées d'au moins de 1% massique [69]. Lorsque l'effluent à traiter contient moins de 1%, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu pour permettre un enlèvement efficace sans une consommation excessive d'énergie [70]. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrode à grande surface.

#### **1.11.8 L'électrocoagulation**

L'électrocoagulation utilise un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux d'une solution. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants.

Les contaminants dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Quand ces ions et les autres particules chargées des effluents sont neutralisées avec des ions de charges opposées fournis par le système, ceux ci deviennent déstabilisés et précipitent sous forme très stable; La spécification exacte du système est établie en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée [71].

#### **1.11.9 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 [72].

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 [73].

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.

### **1.11.10 La microfiltration**

La microfiltration consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10  $\mu\text{m}$ . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion [74].

Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le rétentat s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration [74].

Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse comprise entre 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu [74].

La microfiltration se prête non seulement à la séparation solide-liquide [75] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [76]. L'utilisation de cette dernière pour le traitement des effluents industriels à pour but de récupérer d'un coté les particules ou des macrosolutés et de restituer de l'autre un fluide propre.

La démarche consiste soit à purifier un fluide, soit à recycler les solutés collectés. Dans les cas les plus favorables, les deux opérations peuvent être envisagées simultanément.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de microfiltration destinée à retenir des agrégats de métaux contenus dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel [75]. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le rétentat est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traité.

Nous voyons donc que la microfiltration permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparés en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètres de pores des membranes. Le second problème de ce procédé de séparation est celui du colmatage des membranes [77].

### **1.11.11 L'ultrafiltration**

L'ultrafiltration repose aussi sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. Elle est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence

avec la microfiltration est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées dans ces deux procédés [74].

La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm. Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

Cette technique fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer le passage des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). Elle est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux.

L'ultrafiltration est utilisée dans la fabrication de produits biopharmaceutiques [78]. Dans l'industrie de l'automobile [79]. Les métaux sous forme de traces dans les eaux usées des industries agro-alimentaire sont aussi éliminés à un grand pourcentage par l'ultrafiltration [80]. Elle est aussi employée comme un prétraitement dans l'industrie du textile [81].

Le problème dans ce procédé que le rétentat génère parfois des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe et mal définie. En plus de cette anomalie environnementale, il y a aussi le problème du colmatage des membranes [82].

#### **1.11.12 L'électrodialyse**

Sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au sens de l'écoulement de l'eau. Les cations et les anions tentent de migrer vers l'anode ou la cathode, ils sont pris par une série de membrane disposée parallèlement au sens de l'écoulement.

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique.

Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-pressé [83].

Dans les petites et moyennes industries italiennes l'électrodialyse a été employée en combinaison avec de l'ultrafiltration dans la récupération de composés bio-actifs à partir de solutions de fermentation et le traitement de diverses solutions dans l'industrie du cuir [84].

## **1.12 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.

### **1.12.2 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.

### **1.12.3 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.

#### 1.12.4 L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

##### 1.12.4.1 Micropores, mésopores et macropores

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- $\frac{3}{4}$  les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- $\frac{3}{4}$  les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- $\frac{3}{4}$  les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

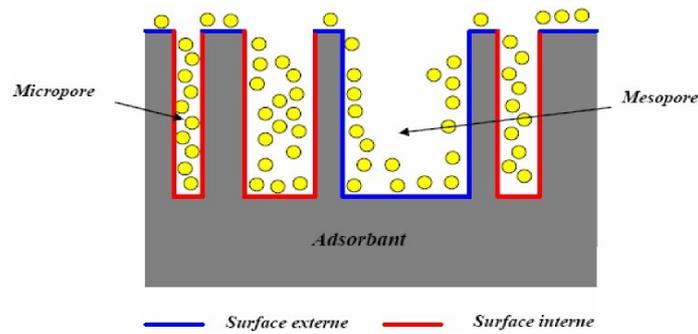
Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau I-1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

**Tableau I-1.** Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [85]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

##### 1.12.4.2 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 I.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 [86].

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. [87].

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.

#### 1.12.4.3 Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I-2).

#### 1.12.4.4 Transfert de masse externe (diffusion externe)

La diffusion externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Le coefficient de transfert correspondant  $k_{fs}$  peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de corrélations est celle de Ranz et Levenspiel [88], valable pour les systèmes gazeux et liquides :

$$Sh = 2 + 1,8 \times Re \times Sc^{1/3} \quad 10 < Re < 10^3 \quad (I-1)$$

Avec :

*Sh est le nombre de shawood*

$$Sh = \frac{k_{fs} \times d_p}{D_m} \quad (I-2)$$

*Re est le nombre de Reynolds :*

$$Re = \frac{\rho_f \times u_{sf} \times d_p}{\mu_f} \quad (I-3)$$

*Sc – nombre de Schmidt :*

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \bullet D_m} \quad (I-4)$$

Avec :

*k<sub>fs</sub> : coefficient de transfert à la surface des grains (m.s<sup>-1</sup>)*

*d<sub>p</sub> : diamètre des grains d'adsorbant (m) ;*

*D<sub>m</sub> : coefficient de diffusion moléculaire (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;*

*u<sub>sf</sub> : vitesse superficielle d'écoulement (m.s<sup>-1</sup>) ;*

*μ<sub>f</sub> : viscosité de la phase fluide (Pa.s) ;*

*ρ<sub>f</sub> : masse volumique de la phase fluide (kg.m<sup>-3</sup>).*

#### 1.12.4.5 Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

La diffusion interne qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- Diffusion moléculaire ;
- Diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- Ecoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

##### 1.12.4.5.1 Système gaz

Pour un système gazeux, les coefficients de diffusion effectifs sont corrélés aux diffusivités moléculaires et de Knudsen, via la porosité de l'adsorbant et un facteur de tortuosité pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_{ei} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left( \frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)^{-1} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

$D_{e,i}$  : le coefficient de diffusion effectif du constituant  $i$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

$\varepsilon_p$  : le facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant (-);

$\tau_p$  : la porosité (-);

$D_{m,i}$  et  $D_{k,i}$  : les coefficients de diffusion, respectivement moléculaire et de Knudsen, du constituant  $i$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

Les diffusivités moléculaires sont calculées par la théorie cinétique des gaz et les diffusivités de Knudsen peuvent être estimées si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_{k,i} = 1,534 \times d_{pore} \times \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (\text{I-6})$$

Avec

$d_{pore}$  : le diamètre moyen des pores (m) ;

$M_i$  : la masse molaire du constituant  $i$  ( $kg \cdot mol^{-1}$ ) ;

$T$  : la température (K).

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre empirique, à déterminer expérimentalement. La valeur du facteur de tortuosité se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité.

Une trop grande valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

#### 1.12.4.5.2 Un système liquide

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{ei} = \frac{\varepsilon_p \times D_{m,i}}{\tau_p} \quad (\text{I-7})$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_{m,i} = \frac{k \times T}{3\pi \times \mu_j \times \sigma_i} \quad (\text{I-8})$$

Avec :

$K$  : est la constante de Boltzmann ;  
 $\mu_j$  : la viscosité du solvant  $j$  (Pa.s) ;  
 $\sigma_i$  : le diamètre des molécules du constituant  $i$ .

La diffusivité moléculaire peut être calculée aussi à partir de corrélations semi empiriques comme par exemple celle de Wilke et Chang (citée notamment dans Reid et a. 1987) [89].

$$D_{m,i(\text{dans } j)} = 7,4 \times 10^{-12} \times \left[ \frac{(\phi \times M_j)^{1/2} \times T}{\mu_j \times V_i^{0,6}} \right] \quad (\text{I-9})$$

Avec :

$V_i$  : le volume molaire du soluté  $i$  à son point normal d'ébullition ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  
 $M_j$  : masse molaire du solvant  $j$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  
 $\phi$  : le facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau) ;  
 $\mu$  : viscosité du solvant (cP) ;  
 $T$  : température (K).

#### 1.12.4.6 Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale résultante  $D_{t,i}$  obéissant à la relation :

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p \times D_{s,i} \times \frac{\partial q_i}{\partial C_{p,i}} \quad (\text{I-10})$$

Avec :

$\rho_p$  : la masse volumique apparente des grains d'adsorbant ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;  
 $D_{s,i}$  : le coefficient de diffusion décrivant la diffusion de surface en phase adsorbée pour le constituant  $i$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;  
 $q_i$  : la quantité adsorbée de composé  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;  
 $C_{p,i}$  : la concentration du constituant  $i$  en phase fluide dans les pores ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Selon l'importance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière global entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

#### 1.12.4.6.1 *Transfert externe est dominant :*

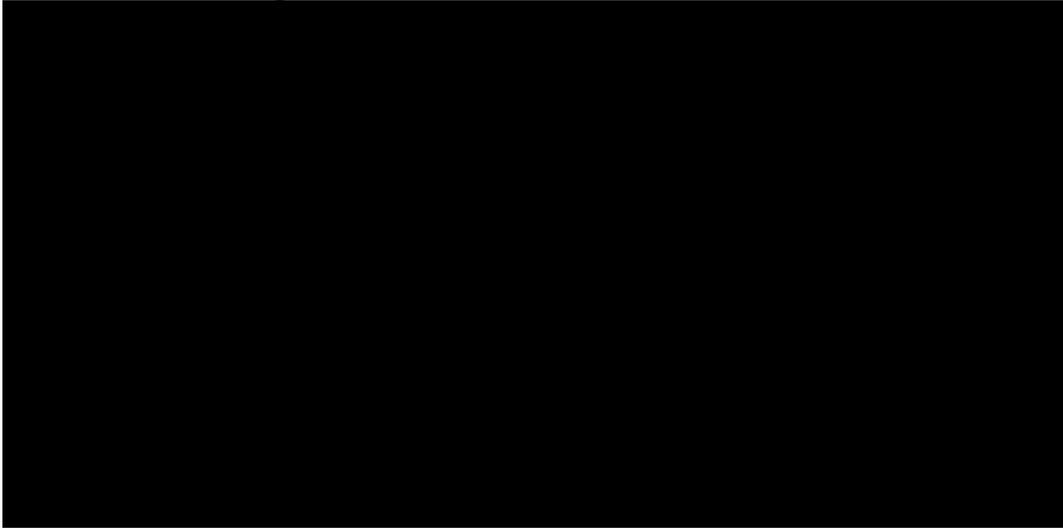
En effectuant un bilan de matière autour du grain, nous avons

$$\frac{6}{d_p} \times k_{fs} \times (C_s - C_p) = \rho_p \times \frac{\partial q}{\partial t} + \gamma_p \times \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{I-11})$$

Avec :

$k_{fs}$  : le coefficient de transfert fluide-solide à la surface des grains ( $m.s^{-1}$ ) ;

$C_s$  – la concentration à la surface du grain ( $mol.m^{-3}$ ).



**Figure I.2.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :  
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ;  
3 – diffusion de surface

#### 1.12.4.6.2 *Diffusion de surface est dominante :*

Dans ce cas, le bilan de matière dans la particule donne :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \times \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{I-12})$$

Avec

$r$  : la position dans le grain ( $0 \leq r \leq dp/2$ ) (m).

#### 1.12.4.6.3 *Diffusion dans les pores est dominante :*

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement alors :

$$D_e \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \times \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \rho_p \times \frac{\partial q}{\partial t} + \gamma_p \times \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{I-13})$$

### **1.12.5 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 [90]. 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) [91].

#### **1.12.5.1 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 [92].

#### **1.12.5.2 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 [93].

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.

#### **1.12.5.3 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.

#### ***1.12.5.4 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.

#### ***1.12.5.5 Adsorbants à base de polymères***

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. C'est généralement des matériaux méso-poreux.

### **1.13 LES TECHNIQUES D'ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES CATIONS MÉTALLIQUES**

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.

#### **1.13.2 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 de 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. [94], 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. [95], 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'intérieur 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. [96], 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 :

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

Avec :

$q_e$  : la quantité d'ion métallique fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en  $mg\ g^{-1}$ ),

$q_t$  : la quantité d'ion métallique fixé à l'adsorbant à l'instant  $t$  (en  $mg\ g^{-1}$ ),

$K_{lag}$  : la constante du taux d'adsorption. (en  $mg\ g^{-1}$ ),

Quek et al. Ont aussi suggéré une équation de pseudo second ordre comme étant plus appropriée pour décrire un plus large ensemble de résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique.

Cette équation se résume à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_{blan} \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I-15)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'ion métallique fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en  $mg\ g^{-1}$ ),

$q_t$  : la quantité d'ion métallique fixé à l'adsorbant à l'instant  $t$  (en  $mg\ g^{-1}$ ),

$k_{blan}$  : la constante du taux d'adsorption. (en  $g.mg^{-1}\ min^{-1}$ ).

Dans cette équation, le taux d'adsorption initiale  $h$  (en  $mg.g^{-1}\ min^{-1}$ ), est défini par la relation ( $2k_{blan} q_e^2$ ). Lorsque ce taux n'est pas directement proportionnel à la concentration initiale, le processus de sorption ne serait pas l'étape limitante et quand il n'est pas proportionnel à la racine carrée de la concentration initiale, la diffusion intraparticulaire n'est pas proportionnel n'est pas le seul mécanisme impliqué.

### 1.13.3 Les isothermes de sorption

L'isotherme de sorption consiste en la mise en contact pendant un temps déterminé par cinétique, dans différents flacons, des masses croissantes du matériau adsorbant avec un volume constant d'une solution de cations métalliques de concentration connue [97].

Il est également possible de prendre une masse constante de matériau et de faire varier la concentration de l'adsorbant dans les différents flacons [98].

Alors que la première méthode nécessite un seul dosage de la concentration initiale et la seconde impose le dosage de plusieurs concentrations initiales et de mesurer des masses identiques de matériau.

Après dosage des concentrations résiduelles, l'isotherme représente la quantité de l'adsorbat fixé par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbant en solution.

#### 1.13.3.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restante en solution  $C_e$  (exprimée en g. m<sup>-3</sup>) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m_{adsorbant}} \quad (I-16)$$

Avec :

$q_e$  : La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant (mol.kg<sup>-1</sup> adsorbant)

$C_e$  : la concentration à l'équilibre du

$C_0$  : la concentration initiale de la solution (gl.m<sup>-3</sup>) ;

$m_{adsorbant}$  : la masse initiale de l'adsorbant (kg) ;

$V$  : le volume de solution (m<sup>3</sup>).

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées suivant la présentation ci-dessous (Fig. I-3). Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse.

En phase gaz, nous associons généralement le type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations.

La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. Nous considérons dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.



**Figure I-3.** Classification des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003) [99]

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire.

L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les

caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes [100]. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important [101].

### 1.13.3.2 Modèles mathématiques en corps pur

#### 1.13.3.2.1 Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concernée plusieurs sites d'adsorption (surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents)

La relation de Freundlich est définie par :

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-17})$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en  $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (en  $\text{mg L}^{-1}$ ),

$K$  et  $1/n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ . Ces deux paramètres définissent des termes liés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant.

L'extrapolation de cette droite pour la concentration initiale, à la condition que celle-ci soit constante dans l'expérience, permet de déterminer la capacité d'adsorption ultime de Freundlich ( $q_m$ ) pour le domaine de concentration étudié.

#### 1.13.3.2.2 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise.

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{k \times C_e}{1 + k \times C_e} \quad (\text{I-18})$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en  $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (en  $\text{mg L}^{-1}$ ),

$q_{max}$  : *t* la capacité maximale de saturation de l'adsorbant ((en  $mg\ g^{-1}$ )

$K$  : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (en  $L.mg^{-1}$ ).

La linéarisation de cette relation par diverses transformations, c'est-à-dire le passage à l'inverse ou au double inverse (représentations de Eadie-Hofstee ou scatchard) donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine, qui peuvent varier suivant le type de linéarisation employée permettant de définir les paramètres  $q_{max}$  et  $K$  relatifs respectivement à la capacité maximale d'adsorption du matériau pour le soluté et à la constante de l'équilibre.

Selon D.G. Kinniburgh et al. [102], la meilleure transformation n'est pas forcément celle qui donne le coefficient de corrélation le plus élevé mais plutôt celle pour laquelle la distribution des erreurs résultantes est la plus proche de la véritable distribution d'erreurs.

Ainsi, suivant le type de transformation, la détermination des paramètres de Langmuir peut aboutir à des variations dans les valeurs de  $q_{max}$  et de  $K$  pour certaines données expérimentales.

### **1.13.3.3 Isothermes d'adsorption en mélange**

#### **1.13.3.3.1 Types d'isothermes en mélange**

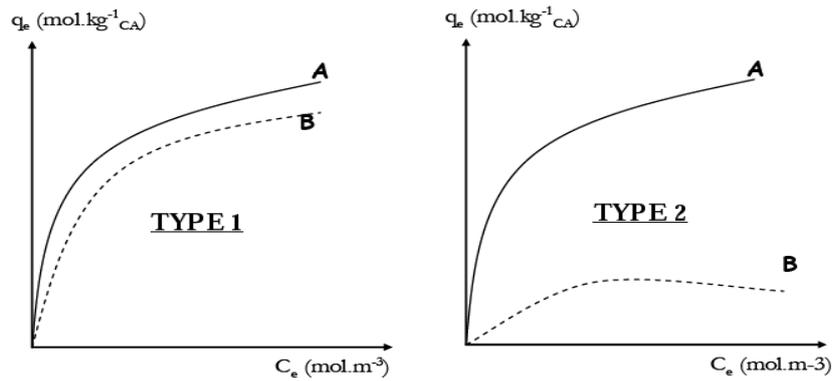
Deux types de comportement peuvent être rencontrés lors de la présentation de l'isotherme d'adsorption en mélange binaire [103- 104- 105] (Monneyron *et coll.*, 2002 ; Garcia-Araya *et coll.*, 2003 ; Baudu *et coll.*, 1989).

Le comportement de Type 1 correspond à une adsorption préférentielle faible de A par rapport à B et le comportement Type 2 représente une adsorption préférentielle forte de A par rapport à B. Dans ce dernier cas, aucune forme classique de la classification de l'U.I.C.P.A. ne permet de décrire l'isotherme de la molécule B (Figure I-4).

#### **1.13.3.3.2 Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés**

La prédiction de l'adsorption simultanée de plusieurs constituants est l'un des problèmes les plus complexes dans le domaine de l'adsorption. Beaucoup de modèles utilisés pour décrire les co-adsorptions ont été dérivés de données d'équilibre obtenues pour un seul composant [106- 107- 108].

Certains de ces modèles sont basés sur des hypothèses peu réalistes ou sur des équations empiriques [109]. D'après l'article de G. Limousin et al. [110], les modèles mathématiques sont présentés comme suit :



**Figure I.4** : type d'isotherme d'adsorption en mélange binaire [110]

#### 1.13.3.3.2.1 *Modèle de FREUNDLICH étendu*

Les différents modèles existants dit de « Freundlich étendu » sont tous empiriques et sont généralement de la forme suivante [111-112] :

$$q_{e,i} = k_{F,i} C_{e,i} \left( \sum_{j=1}^N a_{i,j} \times C_{e,j} \right)^{n_i-1} \quad (\text{I-19})$$

$a_{i,j}$  : le coefficient de compétition de l'espèce  $i$  en présence de l'espèce  $j$ ,

$K_{F,i}$  et  $n_i$  : le coefficient de l'isotherme mono-soluté de Freundlich de l'espèce  $i$ ,

#### 1.13.3.3.2.2 *Modèle de LANGMUIR généralisé*

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes.

Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3ème condition est vérifiée. Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre  $N$  espèces est la suivante [113- 114]:

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} b_i \times C_{e,i}}{1 + \sum_j b_j \times C_{e,j}} \quad (\text{I-20})$$

$q_{\max}$  et  $b_i$  : les paramètres de l'isotherme mono-soluté du modèle de Langmuir en corps pur.

#### 1.13.3.3.2.3 *Modèles étendus pour toutes isothermes*

D'autres modèles sont cités dans la littérature, par exemple par HINZ en 2001[115] qui propose une équation qui pourrait décrire chaque type d'isotherme, ou encore sous des formes intégrant

l'isotherme expérimentale  $q_e$  en fonction de  $C_e$  [116]. A titre d'exemple, on peut citer le modèle de Langmuir-Freundlich étendu ou généralisé.

$$q_{e,i} = q_{m,i} \frac{b_i \times C_{ei}^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \times C_{ej}^{n_j}} \quad (\text{I-21})$$

#### 1.13.3.3.2.4 Modèles pour l'adsorption compétitive « IAST »

Le modèle dit de la théorie de la solution adsorbée idéale (Ideal Adsorbed Solution Theory), a été initialement établi par MYERS et PRAUSNITZ (1965) pour l'adsorption en phase gazeuse [117]. Il a été ensuite étendu aux solutions aqueuses diluées par RADKE et PRAUSNITZ (1972) [118].

Il est très utilisé par de nombreux chercheurs pour étudier:

- ✓ la compétition entre deux ou plusieurs solutés de concentrations voisines [114, 119, 120, 121, 122],
- ✓ la compétition de la matière organique naturelle sur l'adsorption d'une molécule cible [123, 124, 125, 126, 127],
- ✓ la compétition entre différentes fractions de matière organique naturelle [127, 128, 129, 130].

Pour ce modèle, tous les constituants du mélange se comportent comme des solutés idéaux en phase adsorbée. Par conséquent, à l'équilibre, la concentration de chaque espèce dans la phase fluide doit être proportionnelle à sa fraction massique ou molaire en phase adsorbée. L'état de référence est choisi de sorte que la pression d'étalement ( $\Pi$ ) exercée par les molécules adsorbées à la surface du solide est la même pour le mélange que pour chacun des constituants purs. Cette pression d'étalement est calculée à partir de la relation de Gibbs :

$$Sd\Pi = \sum_{i=1}^n q_i d\mu_i \quad (\text{I-22})$$

Avec :

$S$  : la surface d'adsorption par unité de masse d'adsorbant ;

$\mu$  : le potentiel chimique ;

$n$  : le nombre de constituant dans le mélange.

Ces hypothèses se traduisent par les équations suivantes :

$$C_{e,i} = F_i C_{e,i}^0 \quad (\text{1-23})$$

Où :

$C_{e,i}$  : la concentration de référence du composé pur  $i$  (phase fluide) ayant le même état thermodynamique que le mélange.

Par définition la fraction massique ou molaire est présentée comme suit :

$$F_i = \frac{q_{e,i}}{q_T} \quad (\text{I-24})$$

Avec

$q_{e,i}$  : la quantité adsorbée du composé  $i$  à l'équilibre (mg/g) ;

$q_T$  : la quantité total adsorbées à l'équilibre (mg/g) :

$$q_T = \sum_{i=1}^n q_{e,i} \quad (\text{I-25})$$

D'où l'équation de sommation

$$\sum_{i=1}^n F_i = 1 \quad (\text{I-26})$$

$$\frac{\Pi S}{RT} = \frac{\Pi_i^0 S}{RT} = \int_0^{C_{e,i}^0} \frac{q_{e,i}}{C_{e,i}} dC_{e,i} \quad (\text{I-27})$$

Après intégration de la relation de Gibbs, en utilisant pour chaque espèce l'égalité à l'équilibre des potentiels chimiques entre phase adsorbée et phase fluide).

Lorsque l'isotherme de l'espèce  $i$  pure est décrite par le modèle  $q_{e,i} = f(C_{e,i})$ , l'équation I-27 peut également s'écrire :

$$\frac{\Pi S}{RT} = \frac{\Pi_i^0 S}{RT} = \int_0^{q_{e,i}^0} \frac{d(\ln C_{e,i})}{d(\ln q_{e,i})} dq_{e,i} \quad (\text{I-28})$$

D'où nous aurons :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^n \frac{F_i}{q_{e,i}^0} \quad (\text{I-29})$$

Avec :

$q_{e,i}^0$  : la quantité du constituant  $i$  adsorbée dans l'état de référence, calculée à partir de son isotherme d'adsorption

Il faut noter que le modèle IAST s'appuie sur les paramètres d'isotherme mono-soluté tels que Freundlich, Langmuir et autres.

## 1.14 LES ARGILES

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [131]. Elles peuvent être classées en deux grandes séries:

- les argiles tendres et déformables : argiles plastiques
- les argiles indurées et présentent un comportement plus fragile que ductile : argiles raides

A l'échelle microscopique, les argiles sont formées par l'assemblage de particules de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  chargées négativement comme la smectite, l'illite et la kaolinite.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

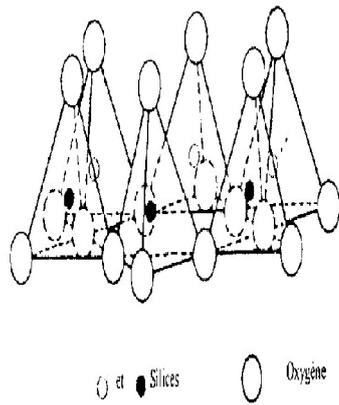
L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

La variation du volume des argiles est fortement influencée par des facteurs microscopiques et macroscopiques. A l'échelle microscopique, ces facteurs sont complexes et dépendent principalement des propriétés minéralogiques des matériaux argileux et des propriétés chimiques du fluide hydratant. Une description détaillée des phénomènes microscopiques est nécessaire pour bien comprendre et interpréter ces deux phénomènes (microscopique et macroscopique).

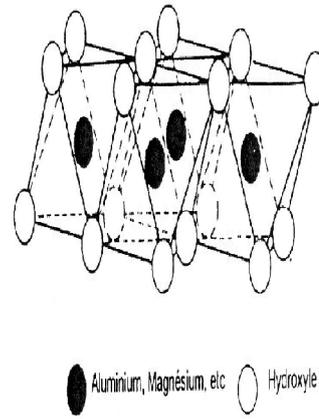
### 1.14.2 Etude microstructurale

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique à base de silice (Fig. I.5) et l'autre octaédrique à base d'hydroxyde d'aluminium [132] (Fig. I.6).

Dans chacun des feuillets décrits précédemment, les cations peuvent être remplacés par d'autres de taille voisine mais pas nécessairement de la même valence.



**Figure I.5: Feuille tétraédrique [133]**



**Figure I.6: Feuille octaédrique [133]**

On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité est une caractéristique intrinsèque des matériaux argileux. A l'échelle microscopique des argiles, on peut distinguer la structure et la texture.

### 1.14.3 Structure des argiles

Les matériaux argileux sont constitués de petites particules dont la partie poreuse est partiellement ou en totalité occupée par une solution chimique.

Ces particules sont formées par l'association des feuillets élémentaires et sont caractérisées par leur surface spécifique, leur capacité d'échange cationique et leur densité de charge surfacique.

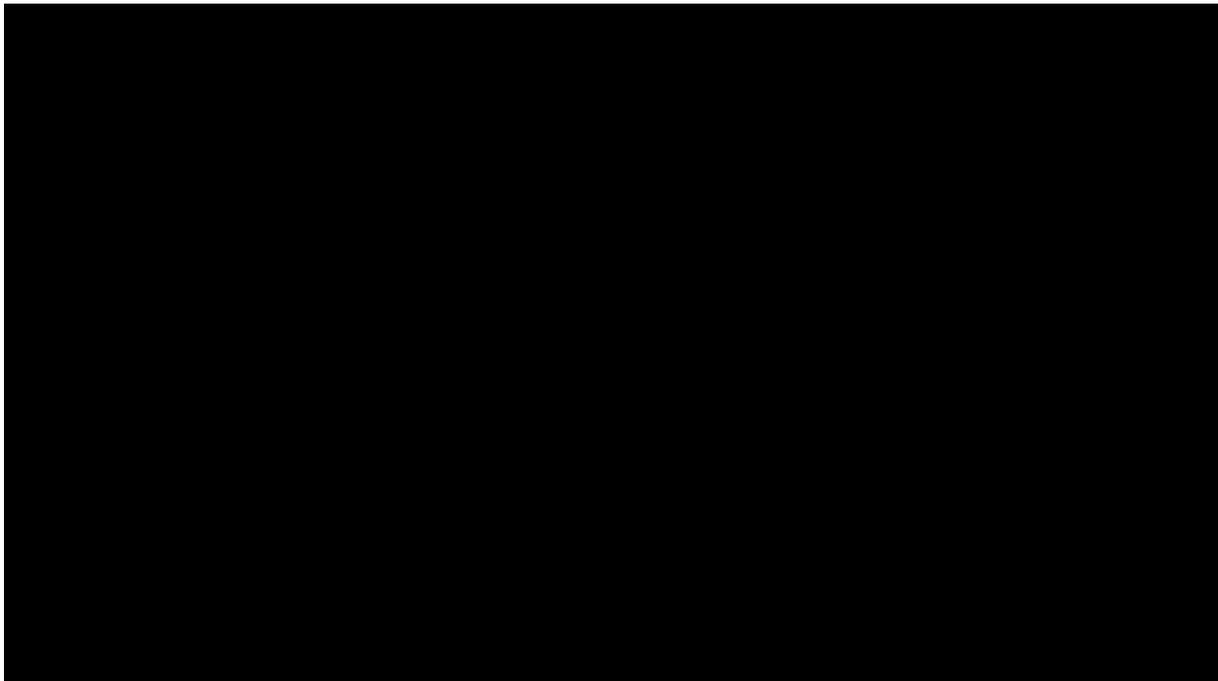
Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature [134] : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite T-O-T et la famille de Smectite T-O-T.

#### 1.14.3.1 Les Kaolinites

Les kaolinites (Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite) sont des argiles dites peu gonflantes. Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets.

Chaque feuillet a une épaisseur approximative de  $7 \text{ \AA}$  et est composée d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (Fig. I.7). Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles  $\text{OH}^-$  de l'octaèdre et des ions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  du tétraèdre.

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.



*Figure I.7 : les particules d'argiles*

#### **1.14.3.2 Les Illites**

Les illites sont des argiles dites potentiellement gonflantes. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites. Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice.

L'épaisseur d'un feuillet est d'environ  $10 \text{ \AA}$  (Fig. 2.3). Des substitutions de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , ainsi que de  $\text{Si}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , sont possibles [135]. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium  $\text{K}^+$ .

La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets. Le comportement des illites se rapproche alors de celui des kaolinites.

#### **1.14.3.3 Les Smectites**

Les Smectites (Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes.

Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice.

L'épaisseur d'un feuillet est d'environ  $10 \text{ \AA}$  (Fig. 1.7). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement.

#### **1.14.4 Texture des argiles**

La texture des minéraux argileux dépend du mode de sédimentation et de l'état de consolidation. Une roche argileuse qui présente une organisation serrée et orientée des particules d'argiles n'a pas le même gonflement qu'un sol argileux dont la sédimentation a été rapide et récente et pour laquelle la distance entre les plaquettes est maximale. Cette organisation des minéraux argileux est la principale cause du gonflement anisotrope.

Les matériaux argileux ne sont pas uniquement composés des argiles. Au sein de la fraction argileuse, plusieurs types de minéraux peuvent coexister. La texture des matériaux argileux se superpose donc aux organisations des autres minéraux non argileux. Cette hétérogénéité rend la structure et la texture extrêmement complexes, surtout lorsque les minéraux argileux sont cimentés par d'autres minéraux carbonatés.

A titre d'exemple, l'argilite de Bure fait preuve d'une aptitude de gonflement supérieure à celle de l'argilite du Gard, bien que cette dernière contienne plus de minéraux gonflants [135].

La présence des carbonates dans l'argilite du Gard empêche la génération d'une partie du gonflement et peut créer un endommagement local en rendant le matériau plus fragile et en perturbant ses paramètres pétro-physiques.

Les observations microscopiques effectuées par Montes et al. [136] sur les argilites, subissant des cycles d'humidification-dessiccation, confirment des fracturations le long des surfaces localisées à proximité des matériaux rigides non gonflants.

L'évolution de la microtexture en fonction de l'hydratation peut être observée à l'aide du microscope électronique à balayage (M.E.B.) ou de la tomographie à rayons X [137, 138, 139].

#### **1.14.5 Capacité d'échange cationique**

La Capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations susceptibles d'être échangés, dans des conditions de pH données [140]. Elle est exprimée en milliéquivalents sodium pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires

sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange.

La contribution des cations de surface et de bordure de feuillet à la capacité d'échange cationique est d'autant plus importante que les particules sont divisées. C'est ainsi que certaines argiles, telles que les kaolinites, qui ne possèdent pas de cation compensateur, présentent tout de même une capacité d'échange moyenne.

## **1.15 LE KAOLIN**

La kaolinite, élément majoritaire du kaolin, est un minéral présent dans des environnements variés. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux.

Les plus grands gisements de kaolins sont cependant d'origine sédimentaire. Ces kaolins sédimentaires sont souvent liés à l'érosion de couvertures d'altérations formées sous climat tropical.

### **1.15.2 Structure minéralogique de la kaolinite**

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires microcristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Fig. I.8).

Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium: la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique.

La kaolinite est un minéral à 7Å formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques.

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

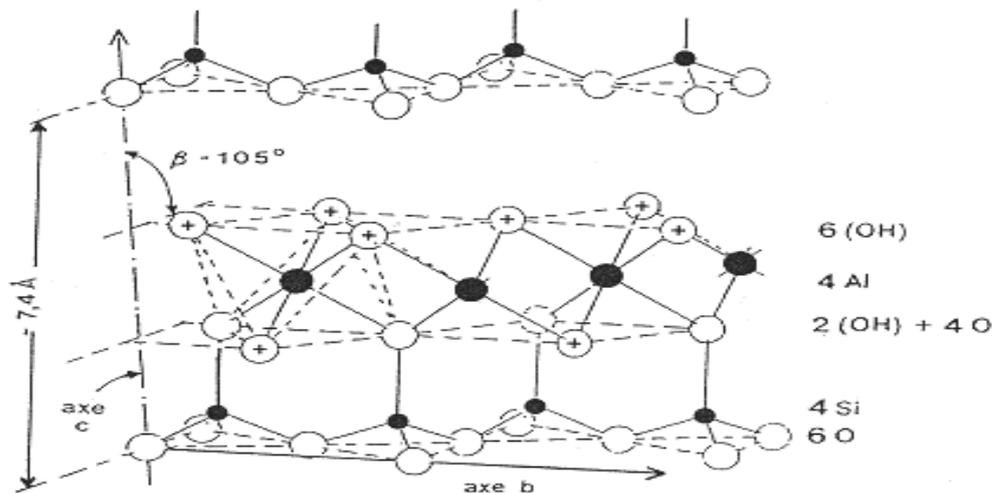
- un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal: il constitue la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ,
- un plan d'atomes silicium,
- un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,
- un plan d'atomes d'aluminium,
- un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, O. LIETARD (1977) a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et

respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [141] .

On note différents types de liaisons :

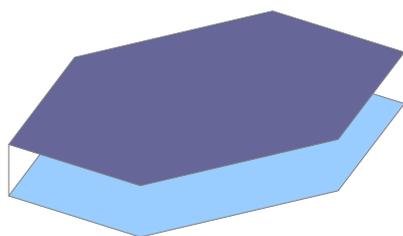
- des liaisons Si-O et Si-OH
- des liaisons Al-O et Al-OH



**Figure 1.8 :** Structure de la kaolinite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

### 1.15.2.1 Morphologie

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Fig. I.9), souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.



**Figure 1.9 :** Schéma d'une plaquette de kaolinite

### 1.15.2.2 Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique  $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  est la suivante :  $\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$ .

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. Nous trouvons ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste

faible ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles [142].

### 1.15.3 Nature des liaisons

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaisons :

#### 1.15.3.1 la liaison covalente ou liaison par électrons partagés

La liaison covalente est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant une seule case quantique. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène.

#### 1.15.3.2 la liaison ionique.

La liaison ionique est polarisée, elle présente un pôle négatif et un pôle positif. Le bilan global de cet état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositif. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

#### 1.15.3.3 la liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée.

Dans la liaison à caractère ionique partielle, l'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre, l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène.

#### 1.15.3.4 L'électronégativité

L'électronégativité est une notion qui cherche à caractériser, par une seule grandeur, la tendance des atomes à gagner ou à perdre des électrons. Elle intervient dans la formation des édifices moléculaires. Elle est, par conséquent, une grandeur définie artificiellement dans une échelle numérique arbitraire. Celle de Pauling est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaisons. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0,7 et 4 sans unité [143].

L'échelle de Pauling donne les électronégativités, notées  $X$ , des atomes :  $X_{\text{Al}} = 1,5$ ,  $X_{\text{Si}} = 1,8$ ,  $X_{\text{O}} = 3,5$ . D'après la théorie de L. PAULING en 1932, l'ionicité notée  $I$  d'une liaison entre deux atomes A et B qui mesure le pourcentage ionique de la liaison A-B s'exprime par une relation de la forme:

$$I(A-B) = 100 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{(X_a - X_b)^2}{4} \right) \right] \right\} \quad (1-20)$$

Avec :

$X_a$  : représente l'électronégativité de l'atome A

$X_b$  : représente l'électronégativité de l'atome B

Par conséquent est selon toujours PAULING, nous présentons les grandeurs et le spécifs des liaisons Al-O et Si-O :

- La liaison Al-O présente un caractère ionique de 63%, La liaison Si-O présente un caractère ionique de 51%.
- Les liaisons Si-O ont un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al-O qui sont légèrement ioniques ce qui explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte.
- Les liaisons covalentes forment des liaisons fortes, résistantes et stables. Leur énergie de liaison est 200 à 400 kJ alors que celle des liaisons ioniques est plus faible, de l'ordre de 20 kJ. Elles sont plus faciles à briser.
- La liaison Al-O se rompt plus facilement que la liaison Si-O.

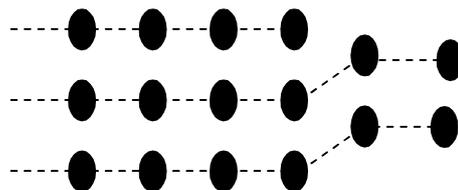
Par contre pour les liaisons interfoliaires nous avons :

- Les liaisons interfoliaires, dont dépend directement la stabilité de l'édifice, font intervenir les atomes d'hydrogène,
- Le proton (hydroxyle externe) qui est à la surface du feuillet, se trouve à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique  $\text{SiO}_4$  du feuillet suivant.
- hydroxyle externe subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals). hydroxyle externe est à l'origine de la liaison entre les feuillets.

#### 1.15.4 Défauts et cristallinité

##### 1.15.4.1 Les défauts

Les kaolinites naturelles sont également constituées de défauts de surface et de défauts d'empilement. En général, les structures cristallines présentent en quantité plus ou moins grande des défauts cristallins. Ce sont des irrégularités dans leur réseau car ils rompent la périodicité du motif. Il s'agit, par exemple, de dislocations (Fig. I.10). Elles consistent en l'interruption d'un plan réticulaire, provoquant une déformation de ceux qui se trouvent à proximité.

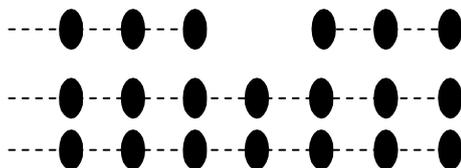


*Figure 1.10: Représentation d'une dislocation en surface [144]*

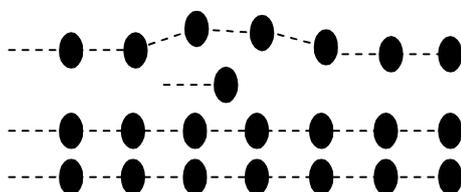
Il peut également exister des défauts ponctuels dans la structure qui résultent :

- Soit de l'absence d'un atome laissant un nœud du réseau inoccupé : création d'une lacune (Fig. I.11),
- Soit de la présence d'un atome ou d'un élément excédentaire n'occupant pas la position d'un nœud (Fig. I.12).

Une lacune ou une vacance se produit lorsqu'un élément minéral manque à un endroit où il devrait avoir un si le cristal était parfait.



*Figure 1.11 : Représentation d'une lacune [ 144]*



*Figure 1.12 : Représentation d'un groupement interstitiel [144]*

#### **1.15.4.2 La cristallinité**

Les solides cristallins sont constitués d'éléments qui dans la plupart des cas ont, dans le réseau chimique, une position définie et régulière. C'est un état condensé qui peut-être ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe). L'état ordonné se définit lorsque dans le solide, les molécules se rangent les unes par rapport aux autres, selon une disposition géométrique régulière : celle-ci dépend de leur forme et des points où s'exercent plus particulièrement les forces intermoléculaires.

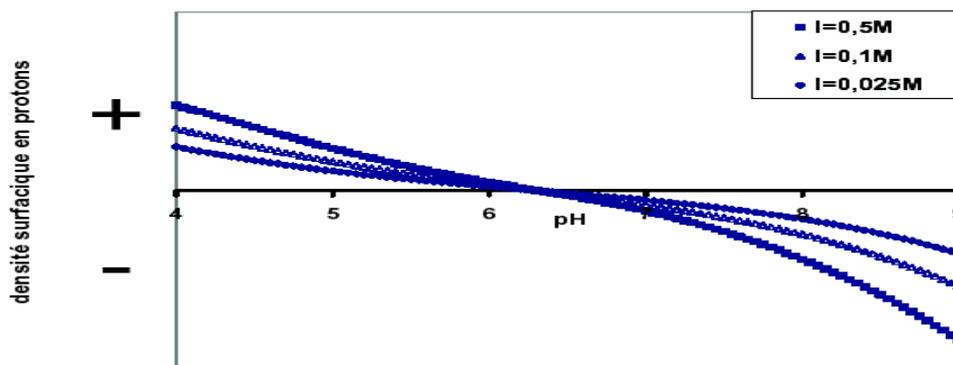
En effet les kaolinites ordonnées se distinguent des kaolinites désorganisées par leur état de cristallinité. Les kaolinites ordonnées présentent une excellente régularité minéralogique dans le réseau cristallin donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées.

#### **1.15.5 Propriétés acido/basiques des surfaces**

Dans les adsorbants solides en général et les argiles en particulier, il est très important de déterminer les caractéristiques acido-basiques du solide et, en particulier, sa charge de surface. Les charges de surface des matériaux argileux ont souvent été étudiées à température ambiante par mesures potentiométriques au cours de titrages acido/basiques.

Nous pouvons citer par exemple les études de Wanner et al. [145], Avena et al [146], Baeyens et al. [147], Tombacz et al. [148] sur les montmorillonites, celles de Angove et al. [149], Huertas et al. [150] sur les kaolinites et celles de Du et al [151], Sinitsyn et al. [152] sur les illites.

Néanmoins, en dépit du nombre important d'études réalisées à température ambiante les résultats obtenus pour la kaolinite sont souvent très dispersés même lorsque les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Par exemple, Wieland et al. [153], Schroth et al. [154], Ward et al. [155], Fournier [156] et Huertas et al. [150] ont réalisé des titrages en mode continu sur différentes kaolinites, à 25°C, et pour une force ionique de 0,1 M. Les résultats de ces études sont reportés dans la figure I.13.



**Figure I.13:** Représentation schématique des densités surfaciques de protons d'un oxyde simple en fonction du pH et de la force ionique [150, 154, 156].

Nous ne pouvons que constater la forte dispersion des données (Fig. I.13). Dans ces travaux, les densités surfaciques de protons sont parfois corrigées afin de tenir compte de la dissolution de la kaolinite et de l'hydrolyse des cations libérés [150, 154, 156].

D'autres auteurs, comme par exemple Ward et Brady [155], négligent ces réactions. En raison de leur grande dispersion, Ganor et al. [157], réexaminent toutes ces données et les corrigent de la dissolution avec une loi cinétique, proposée par Cama et al. [158], et établie pour des milieux acides ( $\text{pH} < 4,5$ ). Suite à ces corrections, ils montrent alors que le point de charge nul en proton est proche de 6,4 pour la majorité des kaolinites étudiées.

## 1.16 Conclusion

L'étude réalisée dans ce chapitre a consisté à donner une étude bibliographique particulière sur tous ce qui concerne la dépollution des eaux contenant des ions métalliques par adsorption en mode statique sur le kaolin.

Nous avons commence par une brève présentation de la pollution liquide. Ensuite nous nous sommes étalés sur l'importance de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques.

De ce fait, nous avons donné d'une part un aperçu détaillé sur les spécificités techniques, économique et environnementales des ions métalliques mis à l'étude. Dans le même enchaînement nous avons présenté les différentes techniques de dépollutions concernant ces mêmes éléments.

L'une des deux parties essentielles de cette étude est le phénomène d'adsorption. Nous avons réalisé une étude détaillée sur l'adsorption en milieu aqueux, ceci dit nous avons présenté les différentes formes d'adsorption, les adsorbants les plus utilisés et description la cinétique d'adsorption en mode statique.

Des modèles mathématiques spécifiques à l'adsorption en mono-cation et en mélange binaire ont été aussi abordés. Dans cet axe, nous avons présenté les différentes isothermes d'adsorptions.

Dans le même contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de la diffusion à travers un adsorbant solide (en milieu aqueux). Ceci nous a permis de présenter les différents domaines et régimes de diffusion.

L'étude bibliographique réalisée sur le kaolin est essentiellement basée sur sa structure minéralogique, les défauts cristallins et les propriétés acido-basiques de sa surface.

De ce fait, nous avons constaté que le kaolin est composé en grande partie de la kaolinite (phyllosilicate dioctaédrique). Ce dernier est constitué d'une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et une couche octaédrique. Les défauts existants sont sous forme de lacunes ou d'interstitiels et les arrangements des cristaux sont partagés soit en ordonnés soit en désordonnés. Le point de charge zéro (PZC) pour la majorité des kaolins est mesuré à un pH de 6,4.

## Références partie bibliographiques

- [1] B.SENGUPTA, S.MATHURKUMAR, A.BHAKHAR AND R.SENGUPTA, Hydrometallurgy, Vol. 89, (3-4), 311-318, 2007.
- [2] M.KARTHIK, N.DAFALE, P.PATHE, T.NANDY, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, Journal of Hazardous Materials, Vol. 154 ( 1-3), 721-730, 2008.
- [3] O.LAFONT, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; Annales Pharmaceutiques Françaises, Vol. 66 (1), 28-33, 2008.
- [4] F.TESTARD, L.BERTHON AND A.THOMAS, Comptes Rendus Chimie, Vol.10 (10-11), 1034-1041, 2007.
- [5] A. THEKKEDATH, W. M.NACEUR, K.KECILI, M.D.SBAI, A.ELANA, L.AURET, H. SUTY, C.MACHINAL, Comptes Rendus Chimie, Vol. 10 (9), 803-812, 2007.
- [6] M.C.P.A. MOURA, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [7] J.C. BOEGLIN, Lutte contre la pollution de l'eau : Inventaire des traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris (France), 2001.
- [8] RODIER, Critères de pollution organique, Ed. 2004.
- [9] H.SERGE, Z.TOGOUE, T.NJINE, N.KEMKA, M.NOLA, S.F.MENBOHAN, W. KOSTE, C.BOUTIN, R.HOCHBERG, Limnologia - Ecology and Management of Inland Waters, Vol. 37 (4, 11), 311-322, 2007.
- [10] F.TESTUD, Engrais minéraux, EMC, Toxicologie-Pathologie, Vol.1(1), 21-28, 2004.
- [11] C.BLIEFERT, R.PERRAUD, Chimie de l'Environnement, Air, Eau, Sols, Déchets, De Boeck, 2003.
- [12] G.KECK., E.VERNUS, Déchets et risques pour la santé, Techniques de l'Ingénieur, Paris, France, 2000.
- [13] R.S.JIMENEZ, S.M.D.BOSCO, W.A.CARVALHO, Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zéolita, Natural Escocita, Quím. Nova, 27(1), 1-5, 2004.
- [14] A.MARZOUGUI, AB.BEN MAMMOU, Comptes Rendus Géosciences, Vol.338 (16), 1176-1183, 2006.
- [15] A.Y.KWARTENG, International Journal of Applied Earth, Observation and Geoinformation, Vol. 1(1), 36-47, 1999.
- [16] M.JARJOU, A.GEAHCHAN, E.BOUTROS, A.ABOU-KAIS, Journées de l'Hydraulique de la SHF N°26, Marne-la-Vallée, France 2000.
- [17] T.CHOUCHANE, A.BOUKRI, D.DERDJANE, Rapport d'expertise : DRA/SIDER, contrôle des eaux de rejets domestique de la wilaya de Annaba, 2005.
- [18] L.MARZOUKI, S.MEDJELDI, E.AOUANI, M.AMRI, Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, Vol. 66 (3), 219-225, 2005.
- [19] M.HAFEDH HAMZA, A.ADDED, A.FRANCÉS, R.RODRÍGUEZ, Comptes Rendus Geosciences, Vol. 339 (7), 493-505, 2007.
- [20] R.TRABELSI, M.ZAÏRI, H.SMIDA, H.BEN DHIA ; Salinisation des nappes côtières, cas de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie, Comptes Rendus Geosciences, Vol.337, (5), 515-524, 2005.

- [21] H.CASADO, A.EZCURRA, N.DURANA, J.L.ALBALA, C.GARCIA, I.URETA, J.P. LACAUX, P.VAN DINH, Chemical composition of acid rain in the North of Spain, The EPOCA program, Atmospheric Research, Vol.22 (4), 297-306, 1989.
- [22] T.CHOUCHANE, A.BENDJAMA, A.HANI, A.BOUKARI, Effet of pollution on the waters of Oued Meboudja / Annaba, Alegria by liquid, 7<sup>EME</sup> symposium international environnement, catalyse et génie des procédés, association marocaine de catalyse et environnement, Rabat ( Maroc), avril 2008.
- [24] S.CORDIER, Retentissement néonatal d'une alimentation maternelle riche en mercure (poisson) pendant la grossesse, Neonatal consequences of maternal intake of methylmercury (from fish meals) during pregnancy, Journal de Pédiatrie et de Puériculture, Vol.16 (5,1), 234-239, 2003.
- [25] P.BOURÉE, A.LANÇON, P.RESENDE, Parasitoses intestinales émergentes, Revue Francophone des Laboratoires, Vol.2008 (399), 23-28, 2008.
- [26] R.HADEF, A.HADEF, Le déficit d'eau en Algérie, une situation alarmante, Désalination, Vol.137(1-3), 215-218, 2001.
- [27] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique, RAPPORT N°26, France, 2001-2002.
- [28] P.MIRAMAND, D.FICHET, D.BENTLEY, J.C.GUARY, FCAURANT : Concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) observées le long du gradient de salinité dans le réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine ; Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, Vol. 327 (4), 259-264, 1998.
- [29] K.MOUSTAID, B.NASSER, I.BAUDRIMONT, R.ANANE, M.EL IDRISSE, AB. BOUZIDI, E.E.CREPPY, Évaluation comparée de la toxicité des moules (*Mytilus galloprovincialis*) de deux sites du littoral atlantique marocain sur des souris, Comptes Rendus Biologies, Vol. 328 (3), 281-289, 2005.
- [30] M.ARNAC, C.LASSUS, Accumulation de quelques métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) chez l'éperlan (*Osmerus mordax*) prélevé sur la rive Nord de l'Estuaire du Saint-Laurent, Water Research, Vol.19 (6), 725-734, 1985.
- [31] C.HARPET, De l'anthropologie des décharges à l'évaluation interdisciplinaire des risques sanitaires, Nature Sciences Sociétés, Vol.11(4), 361-370, 2003.
- [32] G.BERGINRE, G.HERNY, GE.SANZ, Livre de l'acier, Paris (France), Ed. 1994.
- [33] N.HFAÏEDH, M.S.ALLAQUI, FR.CROUTE, J.P.SOLEILHAVOUP, K.JAMMOUSSI, F.MAKNI AYADI, AB. KAMMOUN, AB.EL FEKI, Interaction du jeûne intermittent sur les effets cytotoxiques rénaux du nickel chez le rat pubère, Comptes Rendus Biologies, Vol.328 (7), 648-660, 2005.
- [34] V.SPINELLI, S.BONIFACE, M.P.LEHUCHER-MICHEL, D.VERVLOET, A. MAGNAN, L'asthme au nickel, Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique, Vol.45 ( 2), 103-107, 2005.
- [35] L.NORDMYR, M.ÅSTRÖM, P.PELTOLA, Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol.76(1,1), 141-152, 2008.
- [36] N.PERRIER, F.COLIN, T.JAFFRÉ, J.P.AMBROSI, J.ROSE, J.BOTTERO, Nickel speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia, Comptes Rendus Geosciences, Vol.336 (6), 567-577, 2004.

- [37] B .PERZE CID, C.BOIA, L.POMBO, E .REBELO, Détermination de métaux traces dans des espèces de poissons de la Ria de Aveiro (Portugal) par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, *Food chemistry*, Vol.75 (1), 93-100, 2001.
- [38] M. İŞIK, Nickel inhibition of calcium precipitation by ureolytic mixed microorganisms under batch conditions ; *Separation and Purification Technology*, Vol.62 (2,1), 337-341, 2008.
- [39] C.LAURENT, C.FEIDT, F.LAURENT, F.LAURENT, *Livre en géographie*, Inc Net Library, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, France, éd. 2005.
- [40] G.ALVES, J.THIEBOT, A.TRACQUI, T.DELANGRE, C.GUEDON et E. LEREBOURS, Neurologic disorders due to brain manganese deposition in a jaundiced patient receiving long-term parenteral nutrition. *JPEN J. Parenter Enteral Nutr.*, 21(1), 41-5, 1997.
- [41] D .MERGLER ET M. BALDWIN, Early manifestations of manganese neurotoxicity in humans, an update, *Environmental Research*, 73, 92-100, 1997.
- [42] C.OSTIGUY, P.ASELIN, S.MALO, The emergence of manganese-related health problems in Quebec, An integrated approach to evaluation, diagnosis, management and control, *NeuroToxicology*, Vol.27 ( 3), 350-356, 2006.
- [43] ABE MASAKI , I TETSUYA , I.NAOKI ,U.MAKIO, Synthesis of quinolactacide via an acyl migration reaction and dehydrogenation with manganese dioxide and its insecticidal activities, *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, Vol. 70 (1), 303-306, 2006.
- [44] N.ARNICH, L.CUNAT, M.C.LANHES et D.BRUNEL, Comparative in situ study of the intestinal absorption of aluminum, manganese, nickel, and lead in rats. *Biol. Trace Elem. Res.* 99 (1-3), 157-71, 2004.
- [45] T.Z.BIKASHVILI, A.A.SHUKAKIDZE, G.I.KIKNADZEN, Changes in the ultrastructure of the rat cerebral cortex after oral doses of manganese chloride, *Neurosci. Behav. Physiol.*, 31 (4), 385-9, 2001.
- [46] J.C.GAGE, M.H.LITCHFIELD, The migration of lead from polymers in the rat gastrointestinal tract ; *Food and Cosmetics Toxicology*, Vol.6 ( 3), 329-338, 1968.
- [47] C.ROUSTIT, Le saturnisme chez l'enfant, de l'épidémiologie à la santé publique, *Archives de Pédiatrie*, Vol.2(9), 886-890, 1995.
- [48] C.YAZBECK, J.CEYMOL, A.-M.DANDRES, A.L.BARBÉRY-COURCOUX, Intoxication au plomb chez la femme enceinte et le nouveau-né : bilan d'une enquête de dépistage , *Archives de Pédiatrie*, Vol. 14 ( 1), 15-19, 2007.
- [49] C BOUTRON, K.ROSMAN, C.BARBANTE, MBOLSHOV, F. ADAMS, S.HONG, C. FERRARI, L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires, le cas du plomb, *Comptes Rendus Geosciences*, Vol.336 (10), 847-867, 2004.
- [50] F.ARNAUD, J.SERRALONGUE, T.WINIARSKI, M.DESMET, M.PATERNE, Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–III<sup>e</sup> s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne, *Comptes Rendus Geosciences*, Vol.338 (4), 244-252, 2006.
- [51] M. ROMEO, M. GNASSIA-BARELLI, E. NICOLAS, Concentrations en plomb du plancton de la Mer Ligure (Méditerranée Nord-Occidentale), *Inserm U216, CNRS LA 353 Chemosphere*, Vol. 14 (9), 1423-1431, 1985.
- [52] F. DOR, Pollution des sols et santé publique, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, Vol. 67 (1), 40-48, 2006.
- [53] P. COLLON, R.FABRIOL, M.BUÈS, Ennoyage des mines de fer lorraines , impact sur la qualité de l'eau ; *Comptes Rendus Geosciences*, Vol. 336 (10), 889-899, 2004.
- [54] X .MENG, G.P. KORFIATIS., S .BANG, K W. BANG, Combined effects of anions on

arsenic removal by iron hydroxides, *Toxicol. Lett.*, 133, 103-111, 2002.

[55] S. MAUCHAUFFÉE, E. MEUX, M. SCHNEIDER, Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate, *Separation and Purification Technology*, Vol. 62 ( 2,1) , 394-400, 2008

[56] X.MENG, S.BANG, G.P. KORFIATIS, Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Res.*, 34, 1255-1261, 2000.

[57] M.KARTHIK, N. DAFALE, P. PATHE, T. NANDY, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment ; *Journal of Hazardous Materials*, Vol 154 ( 13-15), 721-730, 2008.

[58] E. MARAÑÓN, L. CASTRILLÓN, Y. FERNÁNDEZ-NAVA, A. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, (13, 5), 538-544, 2008.

[59] A. MONTIEL, Traitement de potabilisation des eaux, Garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux ; *Revue Française des Laboratoires*, Vol. 2004 (364), 45-49, 2004.

[60] S. BASU, S. MOULIK, Studies on the application of RO in treatment of rayon plant effluent ; *Desalination*, Vol. 47 (1-3) , 335-342, 1983.

[61] A.M SANCHA, R. O'RYAN, O. PEREZ, The removal of arsenic from drinking water and associated costs, 2000, the Chilean case. Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management, (Proceedings of the Santiago Symposium, IAHS publ., 260, 17-25, 1998.

[62 ] 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.

[63] A.THEKKEDATH, W. M. NACEUR, K. KECILI, M. SBAI, A.ELANA, L.AURET, HE.SUTY, C.MACHINAL, M.PONTIÉ, Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration membrane fouled by a humic acid cake deposit, First step for intensification of reverse osmosis pre-treatments, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 10 (9), 803-812, 2007.

[64] M. JÉRÔME, Elimination des cations métalliques en milieu aqueux par la sciure de bois d'épicea, Thèse de Doctorat, LIMOGES (France), 2001.

[65] M.A.DIA, S.MAMBAYE LO, M.PONTIÉ, H.BAGAN, C.K.DIAWARA, M.RUMEAU, Étude de faisabilité d'un nouveau procédé d'adoucissement des eaux par échange d'ions à usage domestique, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9 (10), 1260-1267, 2006.

[66] E.KORNGOLD, N.BELAYEV, L. ARONOV, Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination*, 141, 81-84, 2001.

[67] O.LAFONT, De l'apprentissage au Prix Nobel, le fabuleux destin d'Henri Moissan, *Annales Pharmaceutiques Françaises*, Vol. 66 (1), 28-33, 2008.

[68] P. JEGO-EVANNO, C.MOINET, G. SIMONNEAUX, Catalytic epoxidation of styrene with molecular oxygen in a flow cell with a manganese porphyrin-modified graphite felt cathode ; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Vol. 3 ( 9, 1), 711-716, 2000.

[69] R.KOWALIK, P.ŻABIŃSKI, K.FITZNER, Electrodeposition of ZnSe *Electrochimica Acta*, Vol. 53 (21,1), 6184-6190, 2008.

- [70] K.LEPKOVÁ, J.CLOHESSY, V.J.CUNNANE, Electrodeposition of metal-based nanocomposites at a liquid–liquid interface controlled via the interfacial Galvani potential difference, *Electrochimica Acta.*, Vol. 53 (21,1), 6273-6277, 2008.
- [71] M.ASSELIN, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, Université du Québec Canada, 490, (Qc) G1K 9A9, 2006.
- [72] F. TESTARD, L. BERTHON, T. ZEMB, Liquid–liquid extraction: An adsorption isotherm at divided interface, *Comptes Rendus Chimie*, Vol.10 (10-11), 1034-1041, 2007.
- [73] N. MESSIKH, M.H. SAMAR, L. MESSIKH, Neural network analysis of liquid–liquid extraction of phenol from wastewater using TBP solvent, *Desalination*, Vol. 208 (1-3, 5), 42-48, 2007.
- [74] M.CHERYAN, Ultrafiltration and Microfiltration, Handbook, Second Edition, CRC Press. 2006.
- [75] R.C.SQUIRES, Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow, microfiltration, *Wat. Sci. Tech.* 25 (10), 55-67, 1992.
- [76] C .MENJEAUD, Treatment and regeneration of wastewater produced by, industrial laundry with inorganic membranes, *Key Eng. Materials*, 61(62), 589-592, 1991.
- [77] K. KECILI, H. HABAROU, H.SUTY, J.CROUÉ, M.PONTIÉ, Approche analytique intégrée du colmatage de membranes MF–UF par les matières organiques naturelles (MON), Partie 1 : Caractérisations in situ et modèles de colmatage, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9 (9), 1178-1191, 2006.
- [78] P.Czermak, D.L.Grzenia, A.Wolf, J.O.Carlson, R.Specht, B. Han, S. R.Wickramasinghe, Purification of the densonucleosis virus by tangential flow ultrafiltration and by ion exchange membranes, *Desalination*, Vol. 224 (1-3,15), 23-27, 2008.
- [79] F. LIPNIZKI, Opportunities and challenges of using ultrafiltration for the concentration of diluted coating materials ; *Desalination*, Vol. 224 (1-3,15), 98-104, 2008.
- [80] M.VIEIRA, C.R.TAVARES, R.BERGAMASCO, J.C.C.PETRUS, Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater, *Journal of Membrane Science*, Vol. 194 (2, 15), 273-276, 2001.
- [81] J.M. ARNAL, M.C. LEÓN, J. LORA, J.M. GOZÁLVEZ, A. SANTAFÉ, D. SANZ, J. TENA, Ultrafiltration as a pre-treatment of other membrane technologies in the reuse of textile wastewaters, *Desalination*, Vol. 221 (1-3,1), 405-412, 2008.
- [82] A. THEKKEDATH, W. M. NACEUR, K.KECILI, M. SBAI, A. ELANA, L. AURET, H. SUTY, C.MACHINAL, M.PONTIÉ, Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments, *Comptes Rendus Chimie*, Vol.10 (9), 803-812, 2007.
- [83] J.V.VIOLLEAU, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant. Applications au lactosérum, thèse de doctorat, Toulouse (France), 1999.
- [84] E. DRIOLI, Membrane technology in the rationalization of industrial processes: Experimental results, *Desalination*, Vol. 46 (1-3), 181, 1983.
- [85] M.M DUBININ, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*1961, 1979.
- [86] G.M.CKAY, J.STEFEN, J.H.R. WALTERS, External Mass Transfer and Homogeneous Solid-Phase Diffusion Effects During the Adsorption of Dye-stuffs, *Ind. Eng. Chem. Process*, 23, 221-226, 1984.

- [87] S.J. GREGG, K.S. SING, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982.
- [88] D. KUNII, O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering, Wiley, 1969.
- [89] R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ, B.E. PAULING, The properties of gases and liquids, 4th Edition, McGraw Hill, New York. 1987.
- [90] M.D.LEVAN, G.CARTA, M.Y. CARMEN , Adsorption and Ion Exchange dans Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1997
- [91] D.W. BRECK, Zeolite Molecular Sieves. Wiley Interscience, New York, 1974.
- [92] C. MANOLA, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique ; thèse de doctorat, N° d'ordre : 2479 ; 13-17, 2007.
- [93] J.KÄRGER, D.M. RUTHVEN, Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [94] Y. S. HO, D. A. JOHN WASE, C. F. FORSTER, Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat ; Water Research, Vol 29 (5), 1327-1332, 1995.
- [95] Y.WU, S.ZHANG, X. GUO, H.HUANG, Adsorption of chromium (III) on lignin , Bioresource Technology, Vol 99 (16), 7709-7715, 2008.
- [96] S.Y. QUEK, B. AL-DURI, D.A.J. WASE, C.F. FORSTER, Coir as a Biosorbent of Copper and Lead, Process Safety and Environmental Protection, Vol 76, (1), 50-54, 1998.
- [97] M. BAGANE, S. GUIZA , Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption , Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol 25 (8) , 615-625, 2000.
- [98] AN .FUQIANG, GAO .BAOJIAO, FENG .XIAOQIN , Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO<sub>2</sub> towards phenol ,Journal of Hazardous Materials, Vol 157( 2-3, 15), 286-292, 2008.
- [99] L.M SUN, F.MEUNIER, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur , Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730, 2003.
- [100] A. PISCOPO, Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées; applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés ; Thèse de l'Université de Metz, France, 2002.
- [101] C.MORENO-CASTILLA, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon ; materials, Carbon, 42, 83-94 , 2004.
- [102] H.W.VAN RIEMSDUK, C. M. DE WIT JOHANNES, L. J. MOUS SIPKO, K. KOOPAL LUUK, D. G. KINNIBURGH , An Analytical Isotherm Equation (CONICA) for Nonideal Mono- and Bidentate Competitive Ion Adsorption to Heterogeneous Surfaces ; Journal of Colloid and Interface Science, Vo 183 ( 1, 15 ), 35-50, 1996.
- [103] P.MONNEYRON, C.FAUR-BRASQUET, A.SAKODA, M.SUZUKI, P.LE CLOIREC , Compétitive adsorption of organic micropollutants in the aqueous phase onto activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data, Langmuir, 18 (13), 5163 -5169, 2002.
- [104] J.F.GARCIA-ARAYA, F.J.BELTRAN, P.ALVAREZ, F.J. MASA, Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, Adsorption, 9, 107-115, 2003.
- [105] M.BAUDU, P. LE CLOIRES, G.MARTIN, Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques en solution aqueuse, Chem. Eng. J., 41, 81-89, 1989.
- [106] M.D. LEVAN, T.VERMEULEN, Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, J. Phys. Chem., 85, 3247-3250, 1981.

- [107] W. FRITZ, E.U. SCHLÜNDER: Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon, *J. Chem. Eng. Sci.*, 36, 721-730, 1981.
- [108] G. MCKAY, B.A.L. DURİ, Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chem. Eng. J.*, 41, 9-23, 1989.
- [109] K.A. ALKHAMIS, D.E. WURSTER, Prediction of Adsorption from Multicomponent Solutions by Activated Carbon, Using Single-Solute Parameters. Part II - Proposed Equation, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 3 (3), article 23, 2002
- [110] G. LIMOUSIN, J. P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNCZCT, V. BARTTHES, M. KRIMIŞSA, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275, 2007.
- [111] C. SHEINDORF, M. REBHUN, M. SHEINTUCH, Prediction of breakthrough curves from fixed-bed adsorbers with freundlich-type multisolute isotherm, *Chemical Engineering Science*, 38 (2), 335-342, 1983.
- [112] C. TIEN, Adsorption calculations and modelling, Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA, USA, 1994.
- [113] V. MURALI, L.A.G. AYLMOORE, Competitive adsorption during solute transport in soils: 1. Mathematical models, *Journal of Soil Science*, 135 (3), 143-150, 1983.
- [114] C. FAUR, H.MÉTIVIER- PIGNON, P. LE CLOIREC, Multicomponent adsorption of pesticide onto activated carbon fibers, *Journal of Adsorption*, 11, 479-490, 2005.
- [115] CHRISTOPH HINZ, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, Vol 99 (3-4), 225-243. 2001.
- [116] M. M. NEDERLOF, W. H. VAN RIEMSDIJK, L. K. KOOPAL, Determination of adsorption affinity distributions: A general framework for methods related to local isotherm approximations *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 135 (2, 15), 410-426, 1990.
- [117] A.L.MYERS, J.M. PRAUSNITZ, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, 11(1), 121-127, 1965.
- [118] C.J. RADEKE, J.M. PRAUSNITZ, Adsorption of organic solutions from dilute aqueous solution on activated carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 445–451, 1972.
- [119] Q.LI, B.J. MARINAS, V.L.SNOEYIN, C. CAMPOS, Three-component competitive adsorption model for flow-through PAC systems. 1. Model development and verification with a PAC/membrane system, *Environmental Science and Technology*, 37 (13), 2997-3004, 2003a.
- [120] Q.LI, B.J. MARINAS, V.L.SNOEYIN, C. CAMPOS, Three-component competitive adsorption model for flow-through PAC systems. 2. Model application to a PAC/membrane system, *Environmental Science and Technology*, 37 (13), 3005-3011, 2003b.
- [121] Q.LI, B.J. MARINAS, V.L.SNOEYIN, C. CAMPOS, Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds, *Water Research*, 37, 773-784, 2003c.
- [122] K.H.H.Chohy, J.F.Porter, G. McKay, Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir*, 20, 9646- 9656, 2004.
- [123] L.LI, P.A. QUINLIVANE, D.R.U. KNAPPE, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Journal of Carbon*, 40 (12), 2085-2100, 2002.

- [124] D. LI, B.J. MARINAS, L. SCHIDEMAN, V.L. SNOEYINK, Q.LI, Competitive effects of natural organic matter, Parametrization and verification of the threecomponent adsorption model COMPSORB, *Environmental Science and Technology*, 40 (1), 350-356, 2006.
- [125] J.C. CRITTENDEN, P.LUFT, D.W. HAND, J.L.ORAVITZ, S.LOPERS, M.ARI: Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria using Ideal Adsorbed Solution Theory, *Environmental Science Technology*, 19 (11), 1037–1043, 1985.
- [126] D.R.U. KNAPPE, Y.MATSUI, V.L. SNOEYINK, P.ROCHE, M.J. PRADOS, M.M. BOURBIGOT, Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters, *Journal of the Environmental Science and Technology*, 32 (11), 1694-1698, 1998.
- [127] M.BAUDU, D.RAVEAU, G.GUIBAUD, Application of the IAS theory combining to a three compartments description of natural organic matter to the adsorption of atrazine or diuron on activated carbon, *Journal of Environmental Technology*, 25, 763-773, 2004.
- [128] B.R.FRICK, H.SONTHEIMER, Adsorption equilibria in multisolute mixtures of known and unknown composition, *Advances in Chemistry Series*, pp. 247-268, 1983.
- [129] E.H. SMITH, Bench-scale tests and modeling of adsorption of natural organic matter by activated carbon, *Water Research*, 28 (8), 1693-1702, 1994.
- [130] J.FETTIG, Characterisation of NOM by adsorption parameters and effective diffusivities, *Environment International*, 25 (2-3), 335-346, 1999.
- [131] D. Leveque, *Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement*. Paris, Lavoisier tec & do, 1984.
- [132] S.CAILLÈRE, S HÉNIN, M.RAUTUREAU, *Minéralogie des argiles 2. Classification et nomenclature*, INRA-Masson, Paris, 1982b.
- [133] A.LAMBERT, L'argile, petites particules, grands effets, *Cébra informe n°31*, 6-18, 1998.
- [134] P.DUCHAUFOR, *Introduction à la Science du Sol*, 6<sup>ième</sup> édition, Dunod, Paris, 2001.
- [135] C.BAEUR-PLAINDOUX, D. TESSIER, ET M. GHOREYCHI, Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées : importance de la relation calcite-argile. *Compte-Rendus à l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, (326), 231–237, 1998.
- [136] H.G. MONTES, X. DAUPLAY, L. MARTINEZ, S. ESCOFFIER, ET D. ROUSSET : Structural modifications of callovo-oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions, *Applied Clay Science*, 25, pages 187–194, 2004.
- [137] X. DAUPLY, Etude du potentiel de l'eau interstitielle d'une roche argileuse et de relations entre ses propriétés hydriques et mécaniques, Application aux argilites de Torcien de la région de Tournemire. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, *Géologie de l'Ingénieur*, 172, 1997.
- [138] H. FREISSMUTH, Influence de l'eau sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CGES, 121 pages. 2002.
- [139] M. GASC-BARBIER, Etude des mécanismes de déformation de roches argileuses profondes ; Apport de la microstructure et des analyses pétrophysiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 212, 2002.
- [140] F. BERGAYA, M. VAYER, measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *CEC of clays*, *Applied Clay Science*; 12; 275-280, 1997.
- [141] O.LIETARD, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse, Nancy, INP Lorraine, 280, 1977.

- [142] S.CAILLERE, S.HENIN, M. RAUTUREAU, *Minéralogie des argiles*, Paris, Masson, 189, 1982.
- [143] PAULING L. *Nature de la liaison chimique*. Paris, PUF, 949, 112.
- [144] A.PAUL, *Cours de Chimie Physique*. Paris Bordas, 506, 1992.
- [145] 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.
- [146] M.J.AVENA AND C.P. DE PAULI, Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 202, 195-204, 1998.
- [147] M.H. BRADBURY, B.BAHEYENS, Sorption of Eu on Na and Ca-montmorillonite: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2325-2334, 2002
- [148] E.TOMBACZ, M.SZEKERES, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions, the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, 75-94, 2004.
- [149] M.J.ANGOVE, B.B. JOHNSON, J.D.WELLS, The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt (II) on kaolinite. *J. Colloid Interf. Sc.* 204, 93-103, 1998.
- [150] F. J.HUERTAS, L.CHOU, R.WOLLAST, Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62: 417-431, 1998.
- [151] Q.DU, Z.SUN, W.FORSLING, H.TANG, Acid-base properties of aqueous illite surfaces, *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221-231, 1997.
- [152] V.A.SINITSYN, S.U.AJA, D.A.KULIK, S.A.WOOD, Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K<sup>+</sup>-saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 182-194, 2000.
- [153] E.WIELAND, W.STUMM, Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3357-3363, 1992.
- [154] B.K. SCHROTH, G.SPOSITO, Surface charge properties of kaolinite, *Clays and Clay Minerals* 45, 85-91, 1997.
- [155] D. B. WARD, P. V. BRADY, Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays Clay Minerals*, vol 46, 453-465, 1998.
- [156] P .FOURNIER, Influence des acides organiques et des argiles sur la mobilité du plomb et du strontium dans les milieux naturels, Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 207, 2002.
- [157] J.GANOR, J.CAMA, V.METZ, Surface protonation data of kaolinite-reevaluation based on dissolution experiments. *J. Colloid Interf. Sci.*, 264: 67-75, 2003.
- [158] J .CAMA, V.METZ, J. GANOR, The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidific conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3913-3926, 2002.

# **Partie expérimentale**

## **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 des cations considérés 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 Urasm/CSC ANNABA

#### **2.5.2 purification**

Dans cette étape, les échantillons broyés et tamisés sont soumis aux 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

occupé de 20 postes tubes de volume de 10ml, chaque tube est à moitié remplis 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). Elle permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique  $Z$ ): la mesure de l'hydrogène H, du lithium Li et du beryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicate.

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence.

Le système à dispersion angulaire est composé d'un goniomètre muni au centre d'un cristal analyseur et sur sa circonférence d'un détecteur mobile.

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 du kaolin sont présentés dans l'annexe 8. L'analyse des échantillons a été réalisée au laboratoire de chimie URASM/CSC 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.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions. Ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau.

### ***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 ( $30 \times 45 \text{ mm}^2$ ) 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 au département de géologie université de Badji Mokhtar 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  $2$  et  $80^\circ$  pour le kaolin purifié.

### **2.6.3 Caractérisation par infrarouge**

#### **2.6.3.1 Analyse par infrarouge**

L'analyse par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés [13].

Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [13].

Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables "empreintes digitales de la matière". Dans les argiles, la molécule d'eau donc l'ion hydroxyle jouent un rôle important dans le degré d'organisation ou d'amorphisation de la matière, le repérage des bandes d'absorption associées est fondamental.

La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre [14-15-16]. Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à  $100 \mu\text{m}$  et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis dans un moule et

est pressé à quelques MPa. Des pastilles transparentes de 12,5 mm sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infra-rouge [17-18-19].

### **2.6.3.2 Préparation de l'échantillon**

La préparation de l'échantillon consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un du bromure de potassium afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer [20].

### **2.6.3.3 Analyse du kaolin purifié**

L'analyse du kaolin purifié par spectrométrie infrarouge a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Militaire polytechnique d'Alger. L'appareil utilisé est un spectromètre infra-rouge « PERKIN ELMER » qui donne une fourchette de longueurs d'onde comprise entre 450 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.6.4 Analyse thermique différentielle**

L'ATD est semi-quantitative. Son principe consiste à faire monter en température les échantillons en comparaison avec un témoin inerte. Les réactions induites par la montée en température libèrent ou consomment de l'énergie.

L'appareil disponible au laboratoire nous a permis d'effectuer les mesures dans l'air et non en atmosphère contrôlée et de travailler sur des quantités de matière élevées nous permettent ainsi d'obtenir des résultats significatifs.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- le matériau à étudier est finement broyé et tamisé à 100  $\mu\text{m}$ ,
- la masse de l'échantillon est de 0,6 g,
- la vitesse de montée en température est de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- l'échantillon témoin est du kaolin calciné à  $1000^\circ\text{C}$ ,
- le domaine de température va de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .

Le dispositif employé est identique à celui utilisé par J. AMBROISE (1984) pour la caractérisation du kaolin [21]. Les essais sont réalisés au laboratoire de chimie et catalyse de Fès Maroc par l'association marocaine du catalyse et environnement.

### **2.6.5 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 Micrométries 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 [22]. 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 [23].

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 [24-25], voir annexe 8.

## **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.

### **2.7.1 Spectrométrie d'adsorption atomique**

L'absorption d'un photon de fréquence  $\nu$  par un atome A n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial  $E_0$  et le niveau  $E_i$  après absorption correspond à une transition entre deux niveaux énergétique de l'atome A [26] équation (II.1).

Soit :

$$\nu = (E_i - E_0) / h \quad (\text{II.1})$$

Avec :

*h* : la constante de Planck

Par suite un atome, ne peut absorber que des radiations de fréquence bien déterminée, qu'il est en outre capable d'émettre. L'absorption se fait à partir du niveau inférieur de la transition correspondante à l'énergie  $h \nu$ . On choisira fréquemment une transition dont le niveau inférieur est le niveau fondamental ; celui-ci correspond en général au plus peuplé. C'est cette faculté d'adsorption, pour les atomes, de l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée qui constitue le principe de base de la méthode de spectrométrie d'absorption atomique.

La méthode s'applique bien au dosage de trace ; l'amélioration de la reproductibilité avec les La simplicité de la méthode conduit, surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert équation (II.5), selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique  $A$ , au trajet optique  $B$  et à la concentration  $C$ .

$$\log I_0 / I = A \times B \times C \quad (\text{II.5})$$

Avec :

*I* = intensité après absorption par les atomes

*I<sub>0</sub>* = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée.

La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance [27].

La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée. La source de mesures pour l'absorption atomique la plus courante est la lampe à cathode creuse. Elle consiste en une anode de tungstène et une cathode cylindrique sise dans un tube en verre contenant un gaz inerte, comme l'argon. La cathode est composée de l'élément à analyser

### 2.7.1.1 Dosage des métaux lourds

La présente méthode décrit le dosage du Manganèse, du Nickel, et du Plomb dans les eaux par spectrométrie atomique [26]. Cette technique est applicable lorsque les teneurs des éléments dosés sont relativement élevées. Ces concentrations peuvent varier en fonction des caractéristiques de l'appareillage de spectrométrie absorption atomique utilisé, mais sont généralement de l'ordre de celles indiquées dans le tableau II.1 :

**Tableau II.1** : *il présente les éléments à doser en fonction du domaine de dosage*

<b>Éléments dosés</b>	<b>Domaine de dosage (mg/l)</b>
<b>Manganèse</b>	0,05 à 4
<b>Nickel</b>	0,1 à 10
<b>Plomb</b>	0,2 à 10

#### 2.7.1.1.1 Principe

Nébulisation de l'échantillon (éventuellement après dilution) dans la flamme d'une spectrométrie absorption atomique.

Détermination de la teneur en chacun des éléments recherchés à partir :

- Soit des valeurs obtenues sur des solutions témoins de chacun de ces éléments
- Soit des valeurs obtenues selon la méthode des ajouts dosés

#### 2.7.1.1.2 Réactifs

Au cours de l'analyse et pour la préparation des réactifs, nous avons utilisé de l'eau bidistillée et des réactifs de pureté analytique reconnue

- Acide nitrique MERCK à 99%, solution environ 0,01 N.
- Chlorure d'ammonium ISI à 99.2%, solution à 100 g/l.
- Solutions étalons des éléments à doser. Solutions nitriques environ N contenant 1,00 g d'élément par litre :
  - Manganèse préparé à partir de métal.
  - Nickel préparé à partir de métal.
  - Plomb préparé à partir de métal.

### 2.7.1.2 Appareillages

#### 2.7.1.2.1 Matériels courant de laboratoire

Toute la verrerie est très soigneusement lavée à l'acide nitrique environ 6 N et rincée à l'eau distillée. Les dosages des cations considérés ont été effectués au laboratoire de chimie URASM/CSC ANNABA.

### **2.7.1.2.2 absorption atomique :**

L'absorption atomique utilisée est de provenance Perkin Elmer, elle est équipée des lampes à cathodes creuses correspondant aux éléments à doser, d'une lampe permettant la correction de l'absorption non spécifique et d'un ensemble «nébuliseur - brûleur » acétylène air.

### **2.7.1.3 Mode opératoire**

Les mesures sont effectuées en milieu nitrique 0.01 N.

Nous opérons selon la méthode directe par comparaison à des solutions d'étalonnage. Vu que cette technique peut être appliquée sur des échantillons peu chargés en sels et dont la nature est suffisamment connue pour que les interactions ne soient pas à craindre a priori.

#### **2.7.1.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage :**

Nous préparons 4 solutions témoins couvrant, pour chaque élément considéré la gamme des teneurs à doser en milieu nitrique 0.01 N au moment de l'emploi, à partir de chacune des solutions étalons au moins [26].

#### **2.7.1.3.2 Mesures**

Avant d'effectuer les mesures spectrométriques, nous avons procédé à faire les réglages en fonction du type de spectromètre utilisé. Nous nous sommes placés dans les conditions opératoires indiquées dans le tableau II.2 et mesurer l'absorbance  $A_1$  de chaque élément avec lampe de cathode creuse appropriée. Le réglage des débits est réalisé en aspirant de l'eau bidistillée.

**Tableau II.2 :** *il présente les éléments à doser en fonction de la longueur d'onde et la nature flamme employée*

<b>Elément à doser</b>	<b>Longueur d'onde (nm)</b>	<b>Flamme</b>
<b>Manganèse</b>	279,5	Acétylène air oxydante
<b>Nickel</b>	232,0	Acétylène air oxydante
<b>Plomb</b>	283,3	Acétylène air

## 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 les cations métalliques considérés (nickel, manganèse, plomb) sous forme de solution synthétique, obtenu séparément par la dissolution du nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ ), du nitrate de manganèse ( $\text{Mn}_4(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du nitrate du plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ ) 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 deux minutes.



**Figure II-1./ Réacteur batch en verre**

### 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 les quantités maxima des adsorbats choisis (nickel, manganèse et plomb) 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 [28, 29, 30].

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

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 300tr/min
- pH du milieu : 4,6-5,1
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $60 \leq \emptyset < 80$
- Concentration de la solution initiale ( $C_{\text{cation}}$ ) : 30mg/l

#### Optimisation de la vitesse d'agitation

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 100, 200, 300, 400, 500 tr/min
- pH du milieu : 4,6- 5,2
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $60 \leq \emptyset < 80$
- Concentration de la solution initiale ( $C_{\text{cation}}$ ) : 30mg/l

#### Optimisation du ph du milieu

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 400tr/min
- pH du milieu : 2,5-2,8 ; 4 -4,4 ; 4,6-5,1 ; 5,4-5,8 ; 5,9-6,4
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $60 \leq \emptyset < 80$
- Concentration de la solution initiale ( $C_{\text{cation}}$ ) : 30mg/l

#### Optimisation de la température du milieu

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 400tr/min
- pH du milieu : 4- 4.4
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $60 \leq \emptyset < 80$

- Concentration de la solution initiale ( $C_{\text{cation}}$ ) : 30mg/l

#### Optimisation de la granulométrie du kaolin

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 400tr/min
- pH du milieu : 4- 4,4
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $60 < \emptyset$  ;  $60 \leq \emptyset < 80$  ;  $80 \leq \emptyset < 100$  ;  $\emptyset > 100$
- Concentration de la solution initiale ( $C_{\text{cation}}$ ) : 30 mg/l

#### **2.8.3 Isothermes d'adsorption**

L'adsorption des polluants métalliques étudiés est réalisée en réacteur discontinu dans une série béchers en verres de 1.00 L. Nous introduisons des masses du kaolin constant (1 g), auxquelles nous ajoutons des solutions métalliques de concertation variant de 10 à 100 mg/L.

ce travail c'est fait dans les conditions opératoire suivante :

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 400tr/min
- pH du milieu : 4- 4,4
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $80 \leq \emptyset < 100$
- Solution initiale ( $C_{\text{Ni}}$ ): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L
- Solution initiale ( $C_{\text{Mn}}$ ): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L
- Solution initiale ( $C_{\text{Pb}}$ ) : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L

#### **2.8.4 L'adsorption du mélange binaire sur le kaolin**

L'adsorption du nickel et du plomb dans des solutions binaires à des concentrations égales (15 mg/L) est réalisée dans les mêmes conditions optimales pour une mono-adsorption.

- Masse du kaolin ( $M_{\text{kaolin}}$ ) : 1g
- Vitesse d'agitation ( $V_{\text{ag}}$ ) : 400tr/min
- pH du milieu : 4- 4,4
- Température ( $T^\circ$ ) : 20°C
- Granulométrie :  $80 \leq \emptyset < 100$
- Concentration initiale du mélange binaire : 30mg/L

## Références bibliographiques parties expérimentales

- [1] K.O.ADEBOWALE, I.E.UNUABONAH, B.IOLU-OWOLABI, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified Kaolin, *Applied Clay Science*, 29, 145–148, 2005.
- [2] K.O. ADEBOWALE, E. UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, I. BAMIDELE, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 130–139, 2006.
- [3] E.I.UNUABONAH, K.O.ADEBOWALE, B.I.OLU-OWOLABI, L.Z.YANG, L.X. KONG, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay, *Equilibrium and thermodynamic studies*, *Hydrometallurgy*, 93, 1–9 2008.
- [4] C. R. BURCH, Mesoporous materials for water treatment processes, *Water Research*, 33 (18), 3689–3694, 1999.
- [5] E. GALAN, P.APARICIO, A. MIRAS, K. MICHAILEDIS, A. TSIRAMBIDES, Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece), *Applied Clay Science*, 10, 1996.
- [6] A.S.OZCAN, A.OZCAN, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39-46, 2004.
- [7] S.MELLOUK, S.CHERIFI, M. SASSI, K. MAROUF-KHELIFA, AB. BENGUEDDACH, J. SCHOTT, A. KHELIFA, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Applied Clay Science*, 44, 230–236, 2009.
- [8] A.BOULMOKH, Y. BERREDJEM, K. GUERFI ET AEK. GHEID, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, vol 14(1), 155- 165, 2004.
- [9] EDITION SIEMENS , support technique fluorescence X SRS 3000, France, 2004.
- [10] Spectromètre séquentiel à rayon X SRS 3000, N° de réf. C79000-M3477-C171-06
- [11] M.J.Wilson, X-Ray powder diffraction methods, *Handbook of determinative methods in clay mineralogy*, New York, Chapman and Hall, 26-98, 1987.
- [12] O. BOURAS, Propriétés adsorbant d'argile pontées organophiles, *Synthèse et caractérisation*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France), 2003.
- [13] C.A.Jouenne, *Traité des céramiques et matériaux minéraux*, Paris, France, 657, 1980.
- [14] S.N.Ghosh, S.K.Handoo, Infrared and Raman spectral studies, *Cement and concrete Research*, 10, 771-782, 1992.
- [15] G.M.M.BELL, J.BENSTED, F.P.GLASSER, E.E.LACHOWKI, D.R.ROBERTS, S.A.RODGERS, Instrumental investigations of hydratation of class J oilwelle. *Cement advances in cement research*, vol. 5(18), 71-79, 1993.
- [16] S.MARTIN-CALLE, Pouzzolanicité d'argiles thermiquement activées, influence de la minéralogie et des conditions de calcination. Thèse de Doctorat, Lyon (France), 1989.
- [17] J.D.RUSSEL, Infrared spectroscopy of inorganic compounds. *Laboratory Methods in infrared Spectroscopy*. , Ed. Wiley, New York, 320, 1987.
- [18] J.R. FERRARO, *The Sadtler Infrared Spectra Handbook of minerals and clays*, London: sadtler/heyden, 260, 1982.
- [19] M.AVRAM, G.H. MAATESC, *Spectroscopie Infra-rouge*, Ed.Dunod, Paris, 180, 1970.

- [20] C. BICH, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité du pouzzolanique ; These de Docorat ,Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2005.
- [21] J.AMBROISE, Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et études de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. Thèse de Doctorat, Lyon(France), 1984.
- [22] S.BRUNAUER, P.H.EMMET, E.TELLER, Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, vol. 60, 309, 1938.
- [23] L.GAURIER, Applications du procédé Gaz-contact au traitement des déchets industriels,Revue générale de thermique, n°303, 1987.
- [24] O.LIETARD, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de Doctorat, Nancy(France), 1977.
- [25] C.ZAPATTA-MASSOT, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux, Thèse de Doctorat, Toulouse (France), 2004.
- [26] NORME AFNOR FRANÇAISE, NF T 90-112
- [27] Analytical methods for atomic adsorption spectrometry Perkin Elmer, Part No.0303-0152.
- [28] I. AYHAN SENGIL, M.ÖZACAR, H.TÜRKMENLER, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, Journal of Hazardous Materials, 162, 1046–1052, 2009.
- [29] V. CHANTAWONG, N.W. HARVEY, V.N. BASHKIN, Comparison of heavy metal adsorption by Thai kaolin and ball clay, Water, Air, Soil, Pollut., 148, 111–125, 2003.
- [30] Q.LI, J.ZHAI, W.ZHANG, M.WAN, J.ZHOU, Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, J. Hazard. Mater., 141, 163–167, 2007.

# **Partie traitement des résultats**

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Introduction

L'utilisation du kaolin Guelma comme adsorbant vise à mettre en œuvre un procédé de traitement des eaux par adsorption, notamment pour le traitement des eaux colorées [1,2], l'élimination des molécules organiques et l'adsorption des métaux toxiques [3-6] contenus dans les eaux usées. Cette méthode simple et peu coûteuse pourrait également être utilisée pour remplacer d'autres procédés actuellement utilisés : la coagulation [7] et la floculation [8]. Pour toutes ces utilisations, il a été identifié comme un adsorbant de bonne qualité en raison de sa capacité très élevée d'adsorption [9].

Le kaolin est principalement composé de kaolinite et de quartz. C'est l'un des minerais le plus abondants sur terre. Il contribue énormément à la stabilité mécanique de la colonne du sol [10]. Ses propriétés sorptionnelles sont probablement déterminées par sa structure extérieure au niveau des bords [11].

En effet, les bords possèdent des charges variables qui contribuent à la réaction de la phase extérieure d'argile et les ions dans le soluté [12].

Notre travail consiste en l'utilisation du kaolin de djebel Debagh/Guelma comme adsorbant des cations métalliques susceptibles d'être présents dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba. Les cations :  $Ni^{++}$ ,  $Mn^{++}$  et  $Pb^{++}$  ont été choisis comme modèles représentatifs des polluants métalliques des eaux de rejet industriel.

Ce travail comprend une partie caractérisation du solide par des méthodes d'investigations chimiques et physiques et une partie évaluation de la qualité et du pouvoir adsorbant du kaolin purifié utilisant la cinétique expérimentale et l'application des modèles mathématiques adéquats.

### 3.1 Caractérisation du kaolin purifié

Les caractérisations physiques et chimiques du kaolin étudié ont été obtenues après broyage, tamisage des particules en dessous de 40  $\mu m$  et dégazage sous vide à 105°C pendant 12 heures.

Les méthodes utilisées sont :

- la fluorescence des rayons X pour la détermination du pourcentage massique
- la diffraction des rayons X pour définir les différentes phases et les pics qui caractérisent les constituants du solide.
- la spectrométrie infrarouge pour reconstituer la nature chimique du kaolin par identification des bandes d'adsorption.

### 3.1.1 Composition chimique

La composition chimique de kaolin a été déterminée par diffraction des rayons X (FRX). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1. Le matériau étant un kaolin hydrothermal [13], il présente une dominance en  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  de 82.02%. Les oxydes restants, représentent des taux relativement faibles ( $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ) ou sont à l'état de traces ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $NaO_2$ ). Enfin, le calcul de la perte au feu du solide à partir de la masse moléculaire de la kaolinite (258 g/mol) et celle des deux molécules d'eau (36 g/mol) [14, 15], montre que celle-ci est de l'ordre de 13,55%. En comparaison avec la perte de masse d'un kaolin pur, évaluée à 13,95% [16], ce résultat montre que le kaolin étudié est proche du pur.

*Tableau III.1 : Composition chimique du kaolin de djebel Debagh déterminée par FRX*

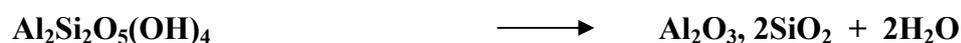
Composition chimique	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MnO$	$MgO$	$CaO$	$NaO_2$	$K_2O$	$TiO_2$	PF	$H_2O$
% Massique	46,58	36,82	0,730	Trace	Trace	Trace	Trace	0,051	0,029	13,55	1,43

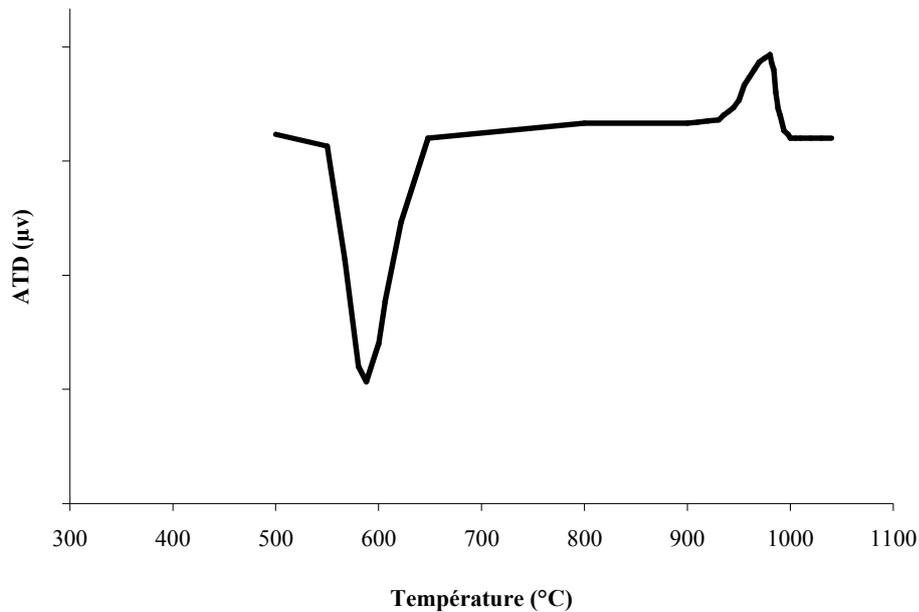
### 3.1.2 Analyse thermique différentielle du kaolin purifié

L'analyse thermique différentielle du kaolin entre 400°C et 1000°C a été effectuée à l'Ecole Polytechnique Militaire d'Alger. Les résultats obtenus montrent la présence d'un pic de déshydroxylation endothermique de la kaolinite à 589°C et un pic de cristallisation exothermique de la métakaolinite à 970°C (figure III.A).

En général, pour un kaolin, la température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de la vapeur d'eau qu'il contient [20].

La réaction globale de déshydratation peut s'écrire :





**Figure III.A :** Spectre d'analyse thermique différentielle du kaolin purifié

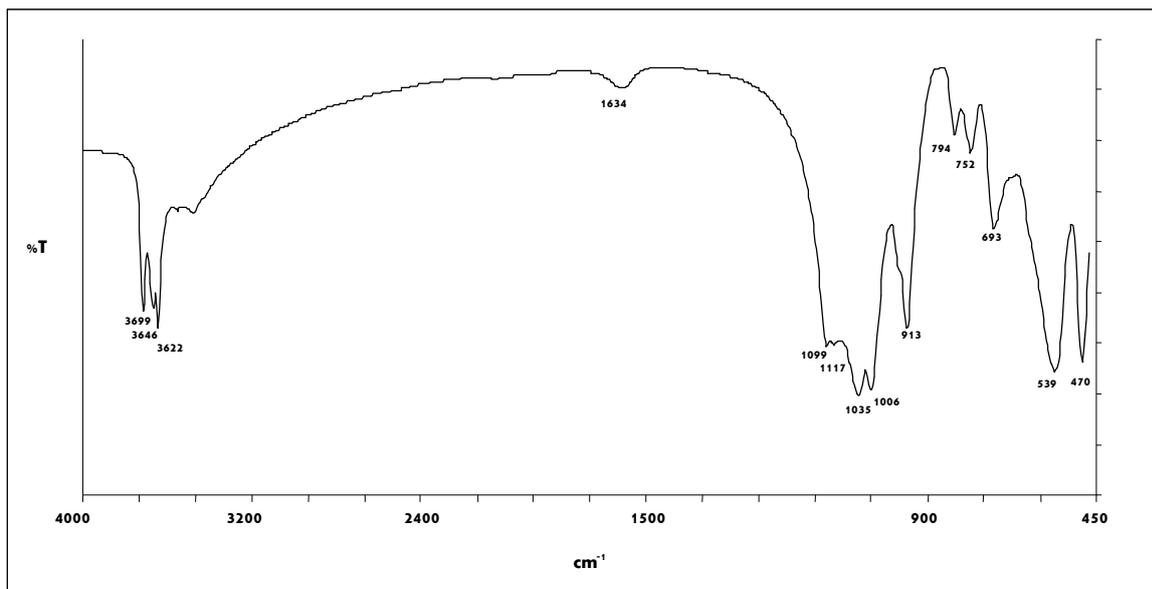
La cinétique du processus de déshydratation dépend du degré d'organisation structurale de la kaolinite. Une kaolinite relativement désordonnée, se déshydroxyle rapidement et il ne subsiste que peu de OH résiduels dans la métakaolinite. Une kaolinite bien ordonnée se déshydroxyle lentement, car la structure a tendance à retenir plus longtemps les derniers groupements hydroxyles. Ainsi, l'énergie d'activation de la déshydroxylation d'une kaolinite peu ordonnée est plus faible que celle d'une kaolinite bien ordonnée.

La transformation exothermique du kaolin vers 970°C conduisant à un état quasi amorphe dans ce domaine de température, expliquerait la présence de spinelle Al-Si, structurellement similaire à  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des quantités variables de Si [21,22].

### 3.1.3 Analyse par spectrométrie Infrarouge

L'analyse du kaolin par spectrométrie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique et représentés par la figure III.B, montrent que les principales liaisons chimiques du kaolin sont :

- liaison O-H à 3699, 3646 et 3622  $\text{cm}^{-1}$
- liaison Al-OH à 913  $\text{cm}^{-1}$
- liaison Si-O à 1117, 1099, 1035, 1006 et 470  $\text{cm}^{-1}$
- liaison Si-O-Al<sub>IV</sub> à 794 et 752  $\text{cm}^{-1}$
- liaison Si-O-Al<sub>VI</sub> à 539  $\text{cm}^{-1}$
- H<sub>2</sub>O à 1634  $\text{cm}^{-1}$

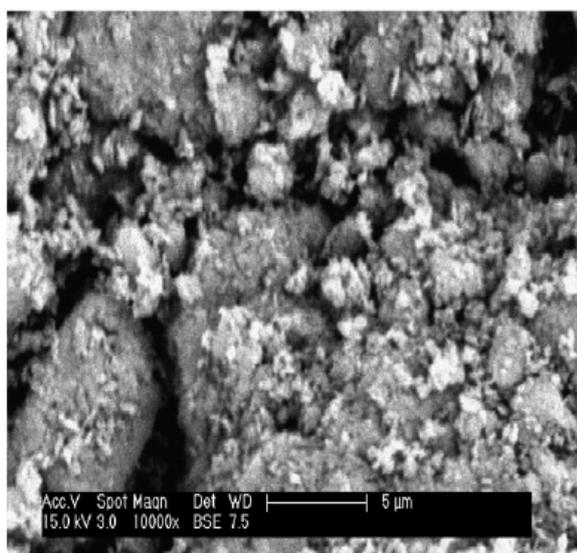


**Figure III. B :** Spectre d'analyse du kaolin brut de la région Guelma par spectroscopie infrarouge

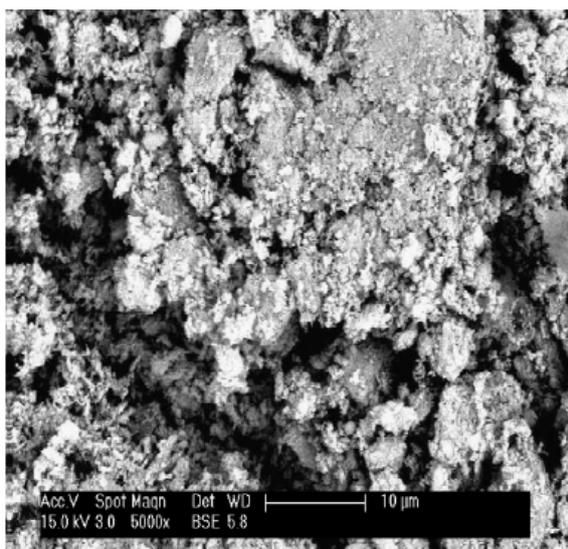
Nous remarquons que l'échantillon de kaolin analysé, présente seulement trois bandes hydroxyles entre  $3699\text{ cm}^{-1}$  et  $3622\text{ cm}^{-1}$ . Cette observation laisse supposer que le kaolin mis en examen n'est pas cristallisé [23].

### 3.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des kaolins, purifié et activé, observées au microscope électronique à balayage, sont représentées sur les figures III.C et III.D. On distingue des faces hexagonales difficilement observables et un désordre dans la distribution des pores (structures bouleversées).



**Figure III. C :** Structure du kaolin brut de jebel Debagh / Guelma, observée par microscope à balayage électronique

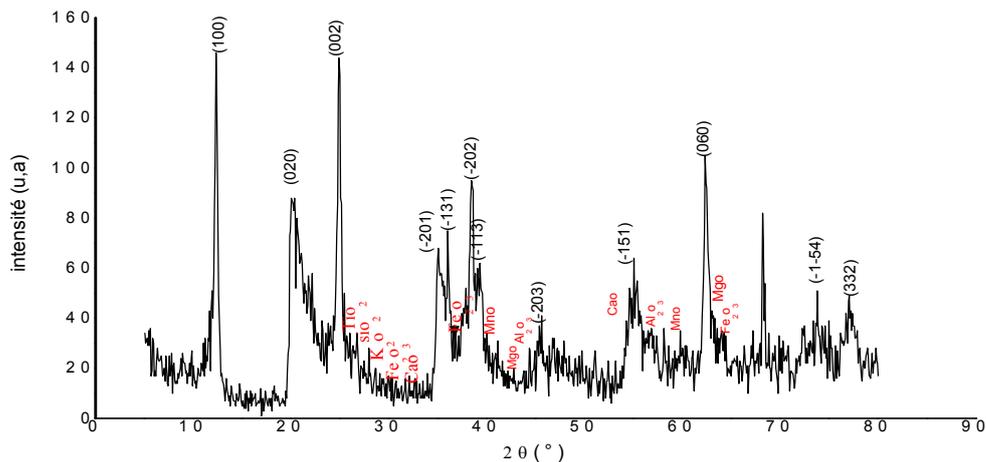


**Figure III. D :** Structure du kaolin activé de jebel Debagh / Guelma, observée par microscope à balayage électronique

Cette observation est identique à celle obtenue en effectuant l'analyse par spectrométrie infrarouge et montrant un désordre dans la structure du kaolin étudié.

### 3.1.5 Caractérisation du kaolin purifié par diffraction des rayons x (DRX)

Les analyses du kaolin par diffraction des Rayons X, permettent de caractériser la nature des phases minérales cristallines qui le composent (figure III.E).



*Figure III. E : Diffractogramme du kaolin purifié de djebel Dëbagh-Guelma*

Les résultats montrent une composition chimique du kaolin identique à celle obtenue par fluorescence des rayons x (FRX) et par spectroscopie infrarouge.

### 3.1.6 Surface spécifique du kaolin

La surface spécifique des kaolins, brute, purifié et purifié puis activée chimiquement, ont été déterminées expérimentalement au laboratoire par la méthode BET. Les valeurs obtenues sont respectivement :  $32,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $56,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $94,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 3.1.7 Composition approchée du kaolin

Les quantités relatives de kaolinite et de quartz contenus dans le kaolin purifié ont été déterminées sur la base de considérations suivantes [24-25] :

- l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est contenue dans la kaolinite,
- la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est répartie entre la kaolinite et le quartz.

Les quantités d'alumine et de silice contenues dans la kaolinite et le quartz sont exprimées par les relations :

$$\%kaolinite = \frac{\%Al_2O_3}{102} \times 258 \quad (\text{III.A})$$

$$\%quartz = \%SiO_2 - \%kaolinite \frac{60 \times 2}{258} \quad (III.B)$$

*Masse molaire de la kaolinite : 258 g/mole*

*Masse molaire de l'alumine : 102 g/mole*

*Masse molaire de la silice : 60 g/mole*

Le calcul conduit à un taux de kaolinite de 93,13% et un taux de quartz de 3,26% dans le kaolin purifier.

### **3.1.8 Détermination du point de charge zéro du kaolin**

C'est une méthode analytique qui a fait l'objet de plusieurs études [26-28]. La détermination du point de charge zéro est importante au regard des forces électrostatiques adsorbant-adsorbé qui jouent un rôle important lors de l'adsorption.

Le point de charge zéro est déterminé en mettant en contact 0,5g de kaolin avec 10 mL d'eau distillée préalablement dégazée afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> libre.

Le mélange est mis sous agitation pendant 48 heures à une température de 25°C. Le point de charge zéro (PZC) de la solution correspond à son pH mesuré [29]. Pour le kaolin, le point de charge zéro déterminé est égal à 6,8.

### **3.2 Adsorption des cations métalliques : nickel, manganèse et plomb**

Il est bien établi que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané. Dans un grain d'adsorbant poreux, c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface) [30].

Dans ce travail, nous étudions dans un premier temps l'adsorption sur le kaolin, d'un seul cation : nickel, manganèse ou plomb, contenu dans une solution aqueuse.

Pour chaque cation étudié nous optimisons les paramètres influençant son adsorption sur le solide (température, agitation, pH et concentration initiale et granulométrie du cation).

Pour cela, il est d'abord nécessaire de déterminer le temps de contact nécessaire pour que s'établisse un équilibre thermodynamique adsorbant-adsorbé. Nous calculons dans un deuxième temps, la capacité maximale d'adsorption de chaque ion sur le kaolin pour :

- en déduire son modèle d'absorption,
- étudier sa cinétique d'adsorption,

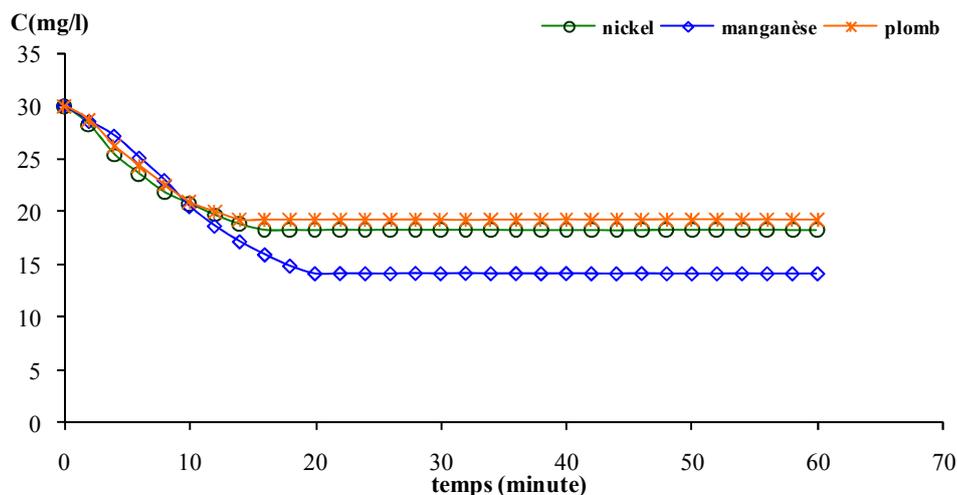
- définir les domaines d'adsorption et enfin calculer les paramètres thermodynamiques les régissant.

Pour la mesure du temps d'équilibre et l'optimisation des paramètres influençant l'adsorption, nous maintenons constantes lors des expériences menées, la masse de kaolin (1gramme) et la concentration initiale du soluté (30 mg/L).

### 3.3.1 Détermination du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin en milieu aqueux, montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 16, 20 et 14 minutes respectivement (Fig. III.1). Au delà de ces temps de pseudo équilibre, les concentrations résiduelles des trois cations continuent à varier lentement pour atteindre un équilibre thermodynamique après 24 heures d'agitation, temps pour lequel  $C_{\text{initiale}}/C_{\text{résiduelle}}$  reste stable.

Par ailleurs, la littérature rapporte que le temps de pseudo équilibre mesuré lors de l'élimination du nickel par une zéolite est de 30 minutes [31], par la cendre de la bagasse de l'industrie de sucre est de 60 minutes [32] et par le charbon de bois est de 120 minutes [33].



**Figure III.1 :** Concentration résiduelle du nickel, du manganèse et du plomb en fonction du temps :  $C_{\text{Nickel}}: 30 \text{ mg/L}$  ;  $V_{\text{agitation}}: 300 \text{ tr/min}$  ;  $\text{pH}_{\text{milieu}}: 4,7 - 5,1$  ;  $T_{\text{milieu}}: 20^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{Granulométrie}_{\text{kaolin}}: 60 \mu\text{m} \leq \emptyset < 80 \mu\text{m}$  ;  $M_{\text{kaolin}}: 1 \text{ g}$

Les concentrations restantes des cations adsorbés ont été mesurées en fonction de leurs temps de pseudo équilibres respectifs. Celles-ci diffèrent d'un cation à l'autre ;

- 18,26 mg/L après 16 minutes de contact pour le nickel
- 14,12 mg/L après 20 minutes de contact pour le manganèse
- 19,17 mg/L après 14 minutes de contact pour le plomb.

Par ailleurs, il est à noter que le temps d'équilibre thermodynamique du plomb est de 180 minutes sur une zéolite [34] et 60 minutes sur la bentonite [35]. Pour le Manganèse, il est de 30

minutes si les feuilles de thé sont utilisées comme adsorbants [36] et de 42 minutes dans le cas de la sciure de bois [37].

### 3.3.2 Optimisation des paramètres influençant l'adsorption des ions métalliques

L'optimisation des paramètres influençant l'adsorption des ions métalliques est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle permet d'une part d'étudier leur cinétique de sorption et d'autre part, déterminer la quantité maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

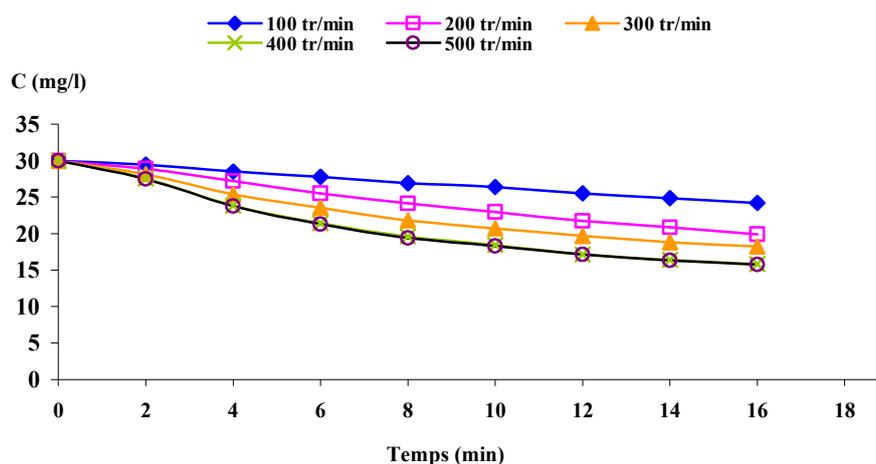
#### 3.3.2.1 Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques:

L'influence de la vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'extraction solide-liquide. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbant dans l'adsorbant et à la détermination de la quantité maximale d'ion adsorbé [38].

Les vitesses d'agitation utilisées dans ce travail sont : 100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 tr/min. Les valeurs des autres paramètres influençant l'adsorption sont les mêmes que celles utilisées lors de la mesure du temps d'équilibre.

##### 3.3.2.1.1 Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du nickel

L'optimisation de la vitesse d'agitation lors de l'élimination du nickel contenu dans une solution aqueuse, consiste à déterminer expérimentalement celle qui après l'équilibre, permet l'adsorption d'une plus grande quantité de métal. La figure III.2, montre que la masse d'ion adsorbé dépend pour chaque métal de sa vitesse d'agitation dans la solution.



**Figure III.2:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps.

$C_{Ni}$ : 30 mg/L; pH: 4,7 – 5,1 ; T: 20°C ;

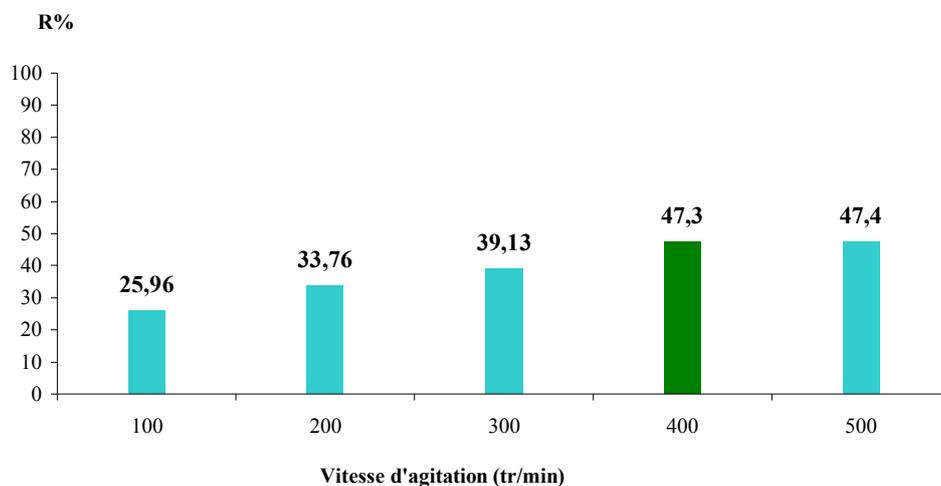
Granulométrie kaolin :  $60 \mu\text{m} \leq \text{Ø} < 80 \mu\text{m}$  ;  $M_{kaolin}$  : 1 g

Ainsi, nous obtenons des valeurs variables de la concentration résiduelle du nickel en fonction de la vitesse d'agitation : 14,11 mg/L pour une vitesse de 400 tr/min pour un temps de contact de 14 minutes (Fig. III.2).

En effet, la fixation du nickel par le kaolin est meilleure à 400 tr/min avec un rendement maximal de 47,3 % (Fig. III.3).

A 500 tr/min, la concentration résiduelle du nickel reste inchangée et cela est dû probablement à un phénomène d'équilibre à l'interface adsorbant-adsorbé [39, 40].

Pour les vitesses d'agitation relativement faibles (100, 200 et 300 tr/min), la fixation du nickel est moins importante et croît avec ces dernières. Les valeurs des rendements obtenus à l'équilibre pour ces trois cas sont : 25,96%, 33,76% et 39,13% respectivement (Fig. III.3).



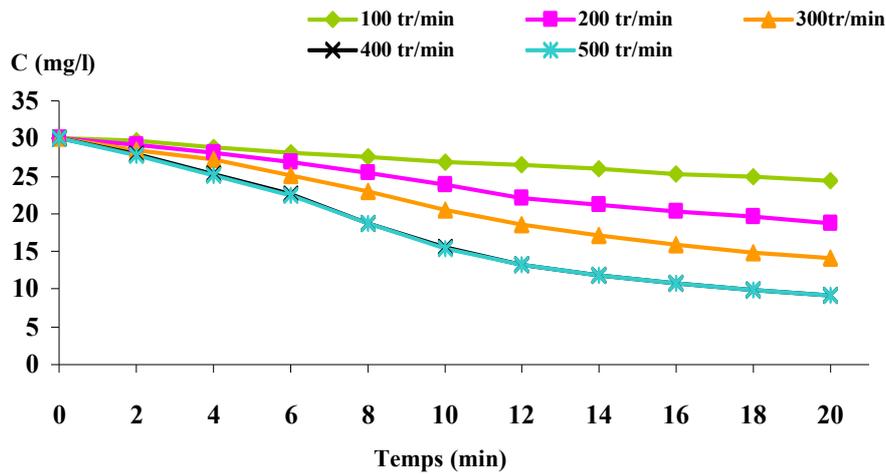
**Figure III.3:** Rendement de l'adsorption du nickel en fonction de sa vitesse d'agitation

D'après nos résultats expérimentaux, nous concluons que la vitesse d'agitation de la solution contribue énormément dans le transfert du nickel vers l'adsorbant, ce qui lui donne un rôle important dans la diffusion externe [41] et montre que nous sommes bien en présence d'un régime diffusionnel.

### **3.3.2.1.2 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du manganèse**

L'étude de la cinétique d'adsorption du manganèse, sur le kaolin en milieu aqueux, montre qu'elle croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et devient constante à 400 tr/min.

Pour une vitesse d'agitation optimale de 400 tr/min et un temps de contact de 20 minutes (Fig. III.4), la concentration résiduelle mesurée du manganèse est de 9,16 mg/L.

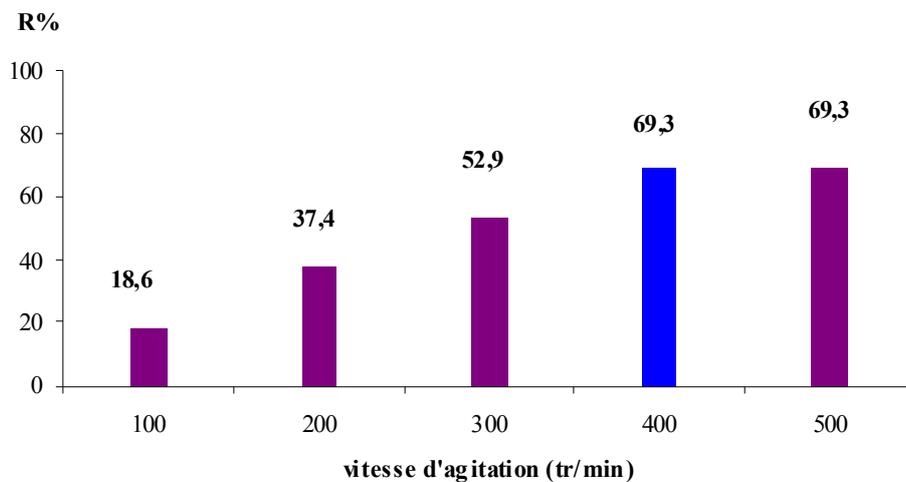


**Figure III.4 :** Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps  
 $C_{Mn}$ : 30 mg/L ; pH: 4,7 – 5,1 ; T: 20°C ;  
 Granulométrie :  $60 \mu\text{m} \leq \text{Ø} < 80 \mu\text{m}$ ;  $M_{kaolin}$  : 1 g

Pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min, la concentration résiduelle mesurée pour le kaolin est de 24,42 mg/L, soit 18,6%. Celle-ci commence à diminuer seulement à partir de 200 tr/min. En effet, nous constatons une nette diminution de la valeur de la concentration résiduelle à 200 et 300 tr/min. Les concentrations résiduelles mesurées de nickel et les rendements calculés sont respectivement:

- 18,78 mg/L à la vitesse de 200 tr/mn soit un rendement de 37,4%
- 14,12 mg/L à la vitesse de 300 tr/mn soit un rendement de 52,9% (Fig. III.4 et III.5).

A partir de 400 tr/min l'adsorption est maximale et égale à 20,84 mg/g ou un rendement de 69,3 %. Ce résultat explique clairement l'existence d'une limitation diffusionnelle pour le nickel en milieu aqueux (Fig. III.5).



**Figure III.5:** Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la vitesse d'agitation de la solution

Ces valeurs expérimentales nous permettent de confirmer l'importance de la vitesse d'agitation de la solution dans le transfert du manganèse vers le kaolin et d'en connaître la valeur optimale. Nous avons retenu comme vitesse optimale d'agitation, la vitesse de 400tr/min.

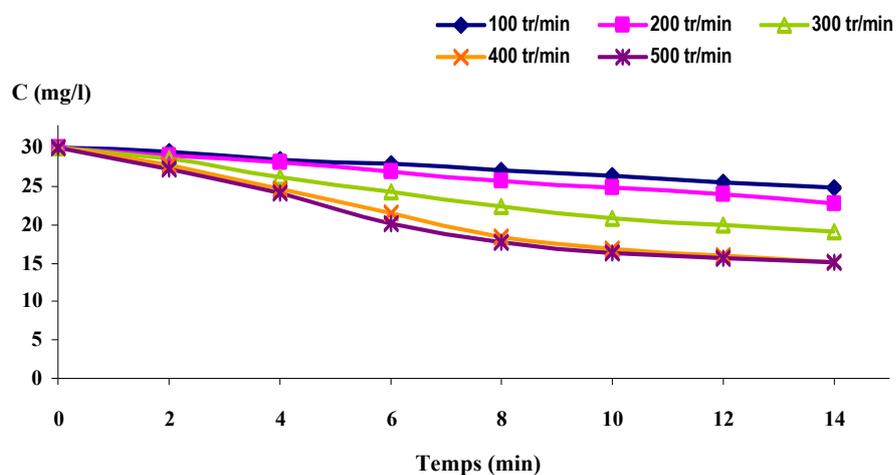
### 3.3.2.1.3 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du plomb

Les mesures expérimentales réalisées montrent que la plus basse concentration résiduelle du kaolin (15,11 7mg/L), est mesurée à 400 tr/min (vitesse d'agitation optimale) pour un temps de contact égal à 14 minutes (Fig. III.6).

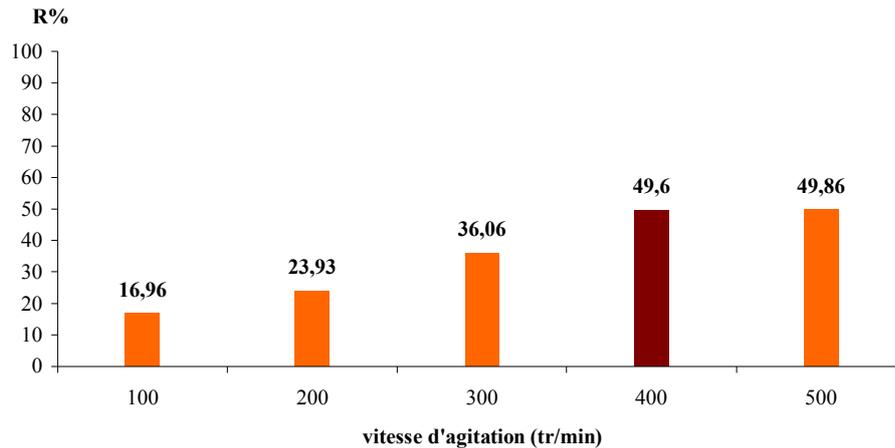
En effet, les résultats des figures III.6, III.7 montrent clairement que la concentration résiduelle en plomb est minimale à partir de 400 tr/min.

Pour les vitesses d'agitation comprises entre 100 et 300 tr/min, nous remarquons une corrélation entre l'adsorption et l'agitation de l'ion étudié. Les valeurs mesurées des concentrations résiduelles sont :

- 24,91 mg/L, soit un rendement de 16,96 % à 100 tr/min
- 22,82 mg/L soit un rendement de 23,93 % à 200 tr/min
- 19,18 mg/L soit un rendement de 36,06 % à 300 tr/min



**Figure III.6:** Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation ;  $C_{Pb}$ : 30 mg/L ; pH: 4,7 – 5,1 ; T: 20°C, Granulométrie :  $60 \mu\text{m} \leq \text{Ø} < 80 \mu\text{m}$  ;  $M_{kaolin}$  : 1 g



**Figure III.7 :** Rendement de l'adsorption du plomb en fonction de la vitesse d'agitation

Ces résultats montrent que la fixation du plomb par le kaolin dépend étroitement de son agitation dans la solution. Cette corrélation explique encore une fois le caractère diffusif du plomb dans la solution aqueuse.

**Conclusion :** l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le kaolin est influencée par la vitesse d'agitation de la solution. Une meilleure adsorption est observée à 400 tr/min, ce qui laisse penser que l'adsorption est contrôlée par la diffusion.

### 3.3.2.2 Influence du pH de la solution sur l'adsorption des ions métalliques

Le pH d'une solution aqueuse influe sur l'ion métallique qu'elle contient ainsi que sur les propriétés de surface de l'adsorbant [42- 46] en contrôlant le phénomène de sorption.

Le pH de la solution joue en effet sur la charge de surface du solide et la dissociation des fonctions acides portées par les sites où la fixation a lieu. Celle-ci est accentuée aux pH les plus faibles par un effet de compétition avec les protons.

Du fait de la formation d'hydroxydes métalliques à des pH faiblement acides, la sorption des cations métalliques est généralement étudiée pour des pH = 4 à 5. De plus la fixation des cations métalliques est très souvent accompagnée d'une libération de protons visualisée par un pH final, à l'issue du phénomène de sorption, d'une valeur inférieure à celle du pH initial. Cette libération engendre un déplacement de l'équilibre dans un sens défavorable à la fixation des cations métalliques.

Dans cette étape nous avons fait varier le pH du milieu de 2,5 à 6,4, en gardant les valeurs des paramètres influençant l'adsorption. La vitesse d'agitation utilisée est celle correspondant à la valeur optimisée précédemment (400 tr/mn).

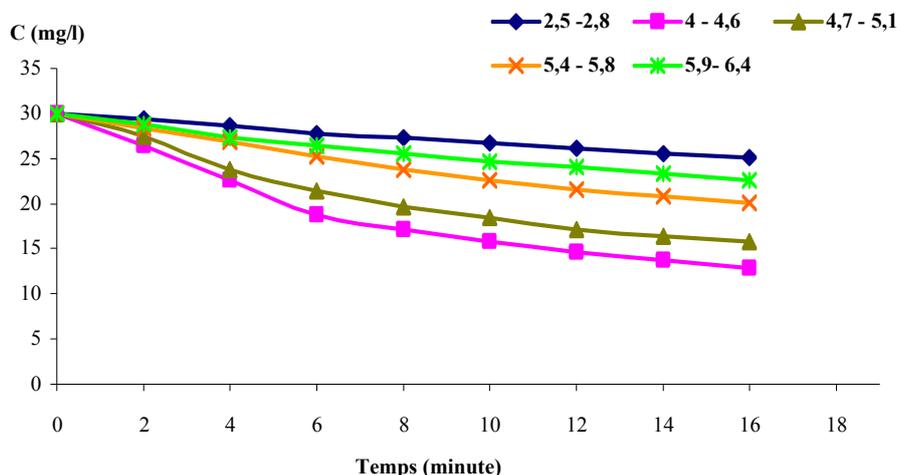
### 3.3.2.2.1 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du nickel sur le kaolin

L'étude de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption de l'ion nickel montre que dans un domaine de pH compris entre 4 et 4,4, la fixation du métal sur le kaolin en solution aqueuse est d'autant plus grande que le pH est élevé (Fig.III.8).

La littérature rapporte que la plus grande adsorption du nickel sur un solide en solution est effectuée à  $\text{pH} = 4$  [47-52].

Par ailleurs, les mesures effectuées à des pH fortement acides (2,5 à 2,8), montrent que l'adsorption du nickel sur le solide est ralentie.

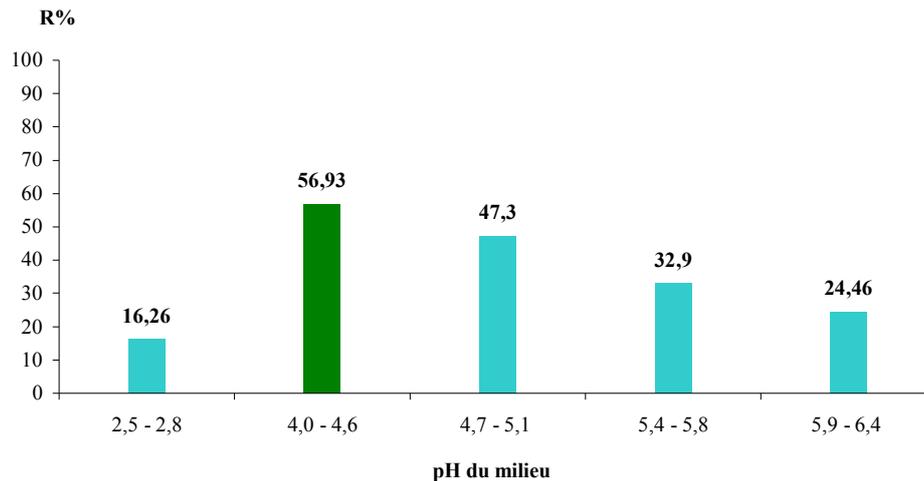
La concentration résiduelle maximale mesurée pour ces pH est de 23,52 mg/L soit un rendement de 21,6 % après 16 minutes d'agitation (Fig. III.8, III.9).



**Figure III.8:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps à pH variable :  
 $C_{Ni}$ : 30 mg/L ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $T$ : 20°C,  
Granulométrie kaolin :  $60 \mu\text{m} \leq \text{Ø} < 80 \mu\text{m}$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g

En effet, quand le pH du milieu varie entre 2,5 et 2,8, l'excès en proton ralentit le transfert du nickel par ses déplacements rapides de la solution vers le kaolin [53, 54].

Au delà de cet intervalle et précisément à un pH compris entre 4 et 4,4, l'adsorption des ions étudiés à la surface du kaolin est sensiblement améliorée. La plus faible concentration résiduelle est obtenue avec le nickel : 12,92 mg/L (Fig. III.8).



**Figure III.9:** Rendement de l'adsorption du nickel en fonction du pH de la solution

Pour les valeurs élevées du pH, la fixation des ions métalliques sur le solide décroît. Les concentrations résiduelles mesurées et les rendements calculés pour ce milieu sont respectivement:

15,8 mg/L, 47,3% ; 20,133 mg/L, 32,9% ; 22,66 mg/L, 24,46% (Fig. III.8 ; III.9).

Cependant, les cations métalliques deviennent plus stables quand la solution est proche de la neutralité. Leur précipitation a lieu à pH basique.

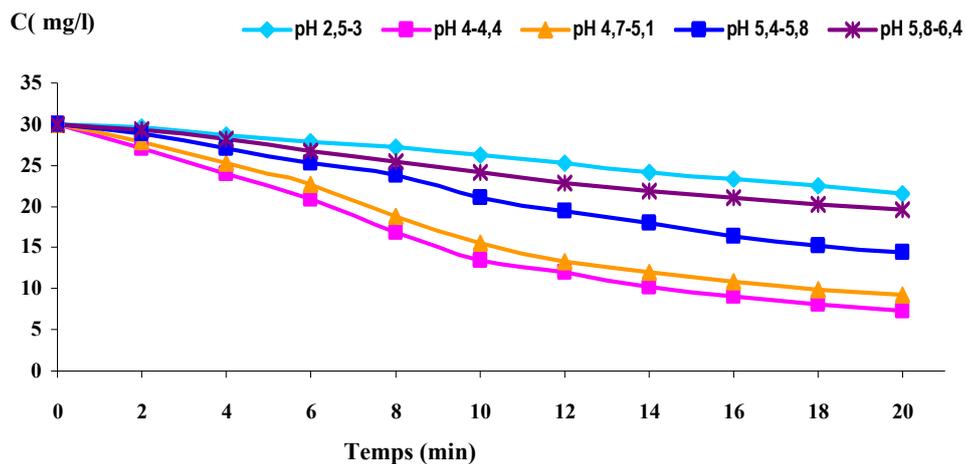
### 3.3.2.2.2 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du manganèse

Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption du manganèse sur le kaolin dépend énormément du pH de la solution. La plus grande adsorption est réalisée à un pH compris entre 4 et 4,4 (Fig.III.10).

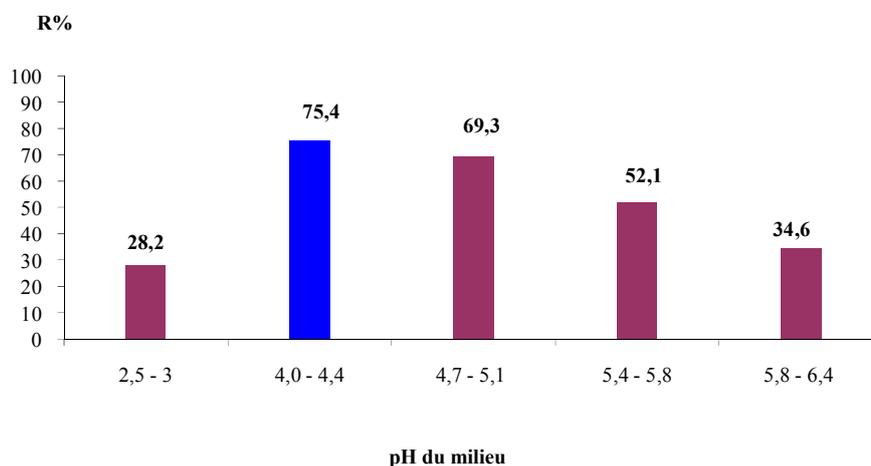
En effet, dans ce domaine de pH, l'adsorption du manganèse est plus importante et atteint un rendement de 75,4% pour une concentration résiduelle de 7,36 mg/L (Fig. III.10 et 11).

Les valeurs des concentrations résiduelles mesurées à pH compris entre 2,5 et 3, montrent que l'adsorption du manganèse est dans ce cas moins importante après 20 minutes d'agitation : 21,54 mg/L soit R = 28,2 % (Fig. III.10 et 11).

Ce résultat peut être expliqué par la présence massive des protons (H)<sup>+</sup> qui sont des obstacles pour la diffusion de l'ion manganèse au sein de la solution aqueuse [55].



**Figure III.10:** Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps  
 $C_{Mn}$ : 30mg/L;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min;  $T$ : 20°C,  
 Granulométrie kaolin :  $60 \mu m \leq \emptyset < 80 \mu m$ ;  $M_{kaolin}$ : 1 g



**Figure III.11:** Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction du pH de la solution

Pour les valeurs élevées du pH, l'adsorption du manganèse est moins importante et commence à diminuer à mesure que le pH augmente, jusqu'au point de charge zéro.

Les résultats expérimentaux obtenus pour ces différentes solutions sont:

- 9,2 mg/L pour un pH compris entre 4,7 et 5,1
- 14,37 mg/L pour un pH compris entre 5,4 et 5,8
- 19,61 mg/L pour un pH compris entre 5,8 et 6,4

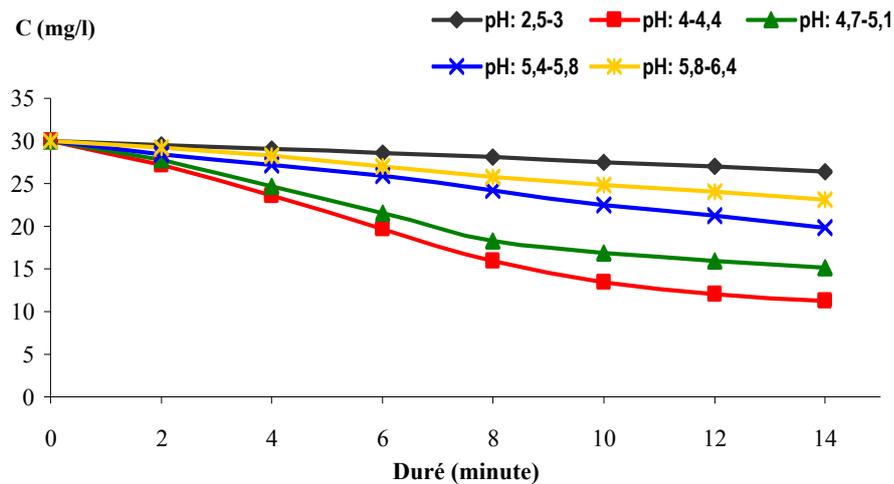
### 3.3.2.2.3 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du Plomb

La variation du pH de la solution montre que l'adsorption du plomb sur le kaolin est maximale entre 4 et 4,4. La concentration résiduelle et le rendement obtenus dans ce domaine de pH sont respectivement 11,32 mg/L et 62,26% (Fig. III.12, et 13).

Les résultats obtenus pour un pH fortement acide (2,5 – 3) montrent que l'adsorption du plomb sur le kaolin est la plus faible. Ce phénomène est dû principalement à la compétition entre les cations métalliques et les protons en solution.

Cet effet est confirmé par les résultats de la littérature [56-57]. Les valeurs de la concentration résiduelle mesurées et du rendement calculé à l'équilibre sont :

26,36 mg/L et 12,13% (Fig. III.12, et 13).



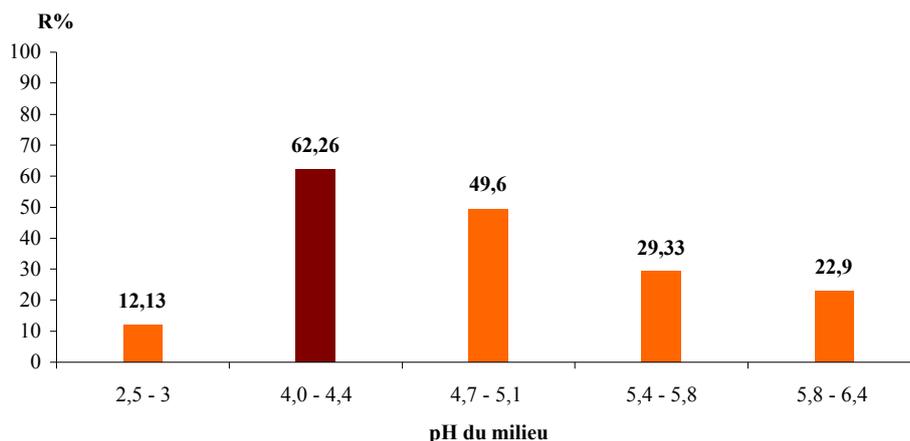
**Figure III.12:** Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps à pH variable  
 $C_{\text{plomb}}: 30 \text{ mg/L}$  ;  $V_{\text{agitation}}: 400 \text{ tr/min}$  ;  $\text{Température milieu: } 20^\circ\text{C}$ ,  
 $\text{Granulométrie kaolin: } 60 \mu\text{m} \leq \emptyset < 80 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}: 1 \text{ g}$

Dans la deuxième étape et précisément à un pH compris entre 4 et 4,4, l'adsorption devient plus importante avec une fixation meilleure en plomb (Fig. III.13).

Au delà de cet intervalle de pH, l'adsorption du plomb sur le kaolin diminue progressivement.

Où la concentration résiduelle décroît vers les pH plus élevés :

- 15,11 mg/L à  $4,7 < \text{pH} < 5,1$
- 19,84 mg/L à  $5,4 < \text{pH} < 5,8$
- 23,11 mg/L à  $5,8 < \text{pH} < 6,4$ , (Fig. III.13).



**Figure III.13:** Rendement de l'adsorption du plomb en fonction du pH de la solution

**Conclusion :** les résultats obtenus montrent que le pH de la solution influe directement sur la capacité d'adsorption du kaolin. Pour les trois ions considérés la quantité adsorbée augmente entre les valeurs du pH 2,5 et 4 puis diminue progressivement jusqu'à PZC.

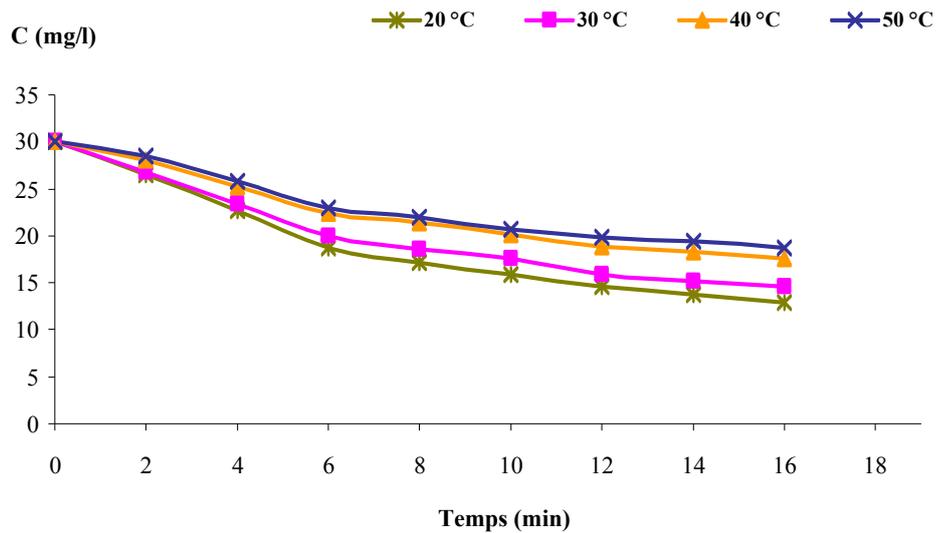
### 3.3.2.3 Effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques

La température du milieu réactionnel est très importante pour la fixation des cations métalliques sur l'adsorbant [58]. Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques : nickel, manganèse et plomb, nous avons choisi quatre températures différentes pour mener nos réactions : 20 ; 30 ; 40 et 50°C

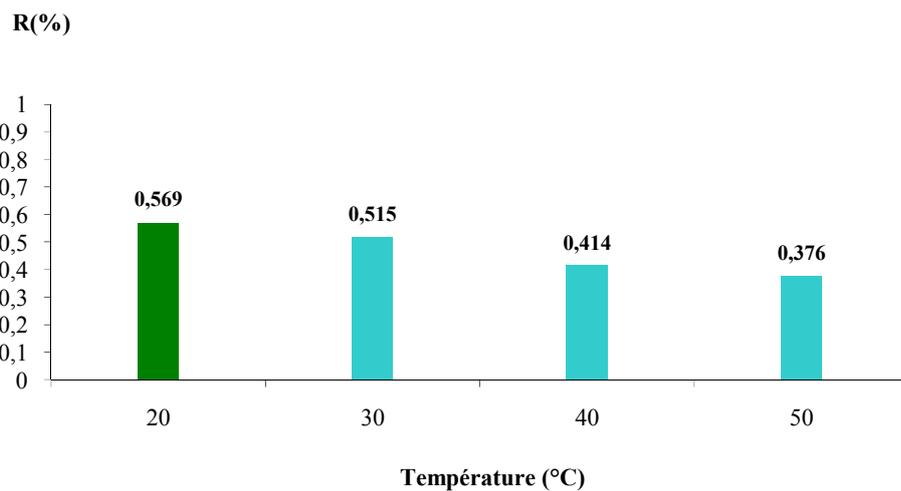
#### 3.3.2.3.1 Effet de la température sur l'adsorption du nickel à la surface du kaolin

La fixation d'un élément chimique à la surface d'un solide, ou adsorption chimique, ne peut être favorisée que dans un domaine précis de température en dehors duquel d'autres phénomènes pourraient intervenir : désorption pour les températures élevées et adsorption physique ou physisorption pour les températures faibles.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du nickel à la surface du kaolin, que nous avons menée au laboratoire, montre l'existence d'une relation température-quantité d'ion adsorbé (Fig. III.14). En effet, les mesures réalisées montrent clairement que la fixation du nickel est plus importante à 20°C [ $C_{\text{résiduelle}} = 12,92 \text{ mg/L}$ ,  $R = 56,93\%$ ] et commence à diminuer à partir de 30°C (Fig. III.15 et 16).



**Figure III.14:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps à 20; 30; 40 et 50°C.  $C_{Ni}$ : 30 mg/L;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ; Granulométrie kaolin :  $60 \mu m \leq \emptyset < 80 \mu m$ ;  $M_{kaolin}$ : 1 g



**Figure III.15:** Rendement de l'adsorption du nickel en fonction de la température

Les valeurs des concentrations résiduelles mesurées et des rendements correspondants à 30°C ; 40°C et 50°C après 14 minutes de contact sont respectivement : 14,53 mg/L, 51,15% ; 17,58 mg/L, 41,4% ; 18,72 mg/L, 37,6% (Fig. III.14 et 15).

Cet effet montre que les ions nickel ont une tendance à évoluer de la phase pleine à la phase en bloc avec augmentation de la température [59, 60].

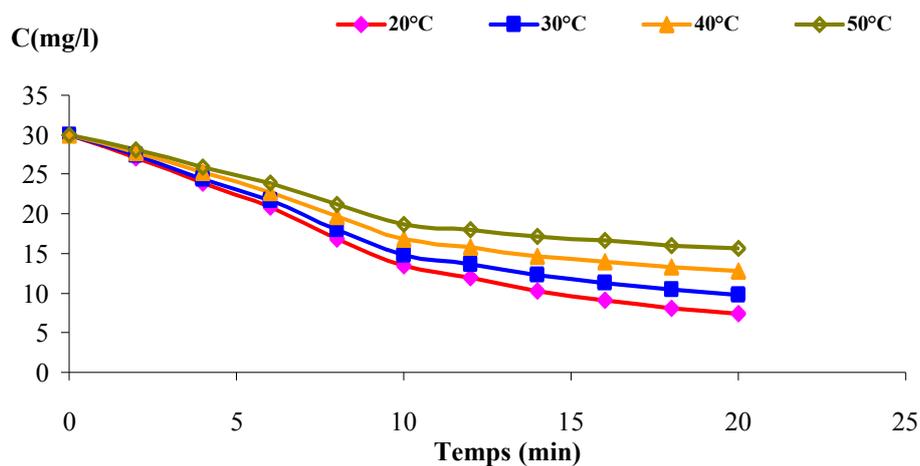
### 3.3.2.3.2 Effet de la température sur l'adsorption du manganèse

Les résultats des essais effectués montrent que la température agit directement sur l'élimination de l'ion métallique qui s'adsorbe le mieux à 20°C. Les valeurs de la concentration résiduelle et du rendement dans ces conditions opératoires sont  $C_{résiduelle} = 7,36$  mg/L (Fig. III.16) et  $R = 75\%$  (Fig. III.17). Ces résultats sont confirmés par l'étude cinétique qui montre que la sorption

du manganèse commence à diminuer lorsque la température dépasse 20°C.

Les valeurs des concentrations résiduelles mesurées, montrent en effet une diminution importante de la quantité d'ion adsorbé en fonction de la température.

Cette observation a été également rapportée dans l'étude sur la sorption du chrome sur le kaolin et le wollastonite en milieu aqueux [61].



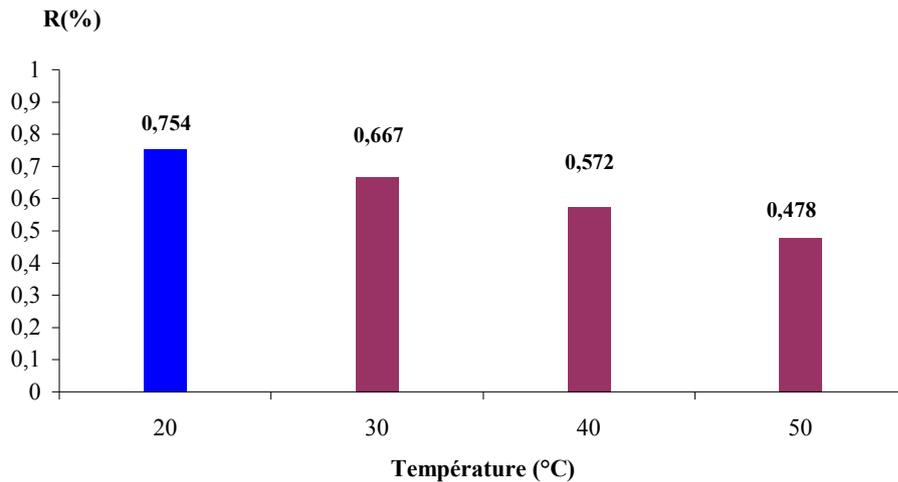
**Figure III.16:** Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps à 20; 30; 40 et 50°C  
 $C_{Mn}$ : 30 mg/L ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  
 $Granulométrie_{kaolin}$  :  $60 \mu m \leq \varnothing < 80 \mu m$ ;  $M_{kaolin}$ : 1 g

Les concentrations résiduelles mesurées sont:

- 7,36 mg/L à 20°C
- 9,78 mg/L à 30°C
- 12,83 mg/L à 40°C
- 15,64 mg/L à 50°C

Les écarts calculés entre deux températures successives sont : 2,36 mg/L (20 à 30°C) ; 3,05 mg/L (30 à 40°C) ; 2,81 mg/L (40 à 50°C) (Fig. III.16).

Ce résultat explique que la sorption du manganèse en milieu aqueux sur le kaolin est exothermique.



**Figure III.17:** Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la température

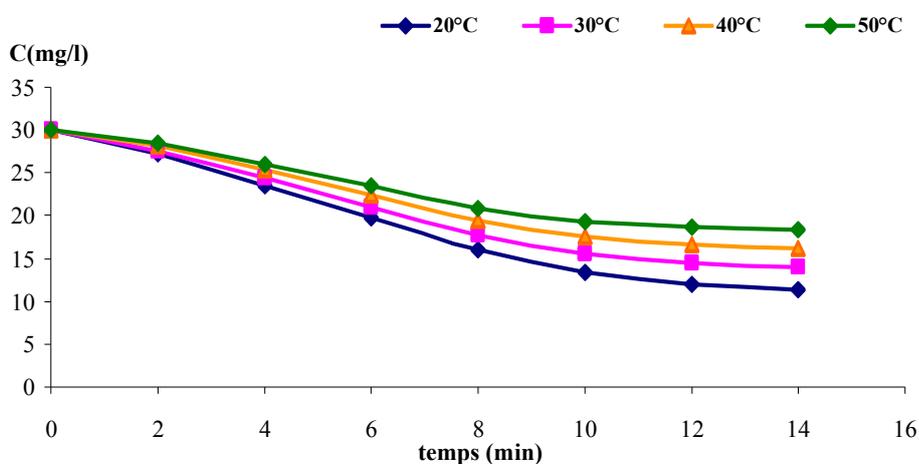
### 3.3.2.3.3 Effet de la température sur l'adsorption du Plomb

Les essais réalisés sur l'élimination du plomb en solution par le kaolin à différentes températures nous a permis de voir l'évolution de la cinétique de sorption, de mesurer la concentration résiduelle minimale et de déduire le rendement pour chaque température.

Les résultats issus de ces essais expérimentaux montrent que la sorption du plomb atteint son maximum à la température de 20°C (Fig.III.18).

En effet, les résultats des mesures montrent que l'adsorption du plomb est meilleure à 20 °C et diminue à mesure que la température augmente. L'écart entre la quantité maximum d'ion adsorbé à 20°C et à 50°C est de 6,93 mg/L (Fig. III.18).

Ce résultat explique le caractère exothermique de la sorption du plomb à la surface du kaolin en milieu aqueux.

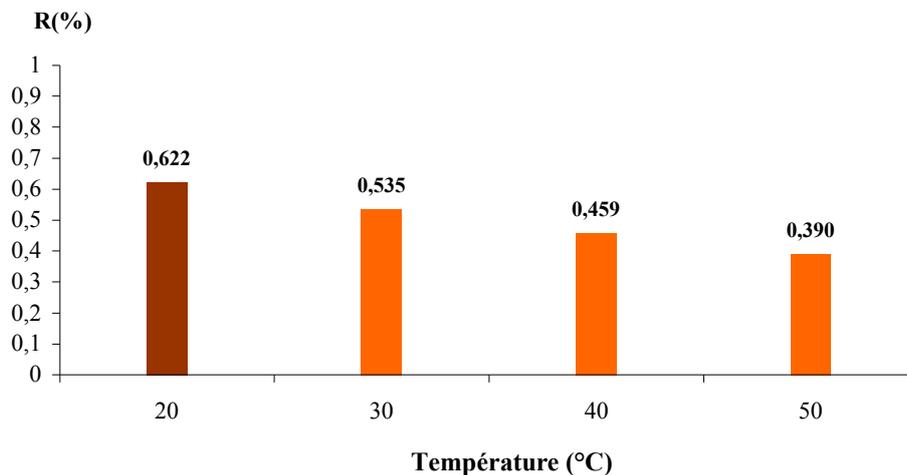


**Figure III.18:** Concentration résiduelle du Plomb en fonction du temps à 20; 30; 40 et 50°C.

$C_{\text{plomb}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $\text{pH}_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $\text{Granulométrie}_{\text{kaolin}}$ :  $60 \mu\text{m} \leq \text{Ø} < 80 \mu\text{m}$ ;  $\text{Masse}_{\text{kaolin}}$ : 1 g

Les valeurs des concentrations résiduelles mesurées et des rendements correspondants pour ces différentes températures sont données par la figure III.19. Ces valeurs sont :

- 11,32 mg/L et un rendement de 62,26% à 20°C
- 13,93 mg/L et un rendement de 53,56% à 30°C
- 16,23 mg/L et un rendement de 45,9% à 40°C
- 18,29 mg/L et un rendement de 39,03% à 50°C.



**Figure III.19:** Rendement de l'adsorption du plomb en fonction de la température

**Conclusion :** Les résultats de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{++}$  ;  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$ , sur le kaolin purifié, en fonction de la température, permettent de dégager les observations suivantes :

- La quantité maximale d'ion adsorbé diffère d'un élément à l'autre et croît dans l'ordre :  $\text{Ni}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Pb}^{++}$
- L'augmentation de température a un effet favorable sur l'adsorption des trois ions métalliques dans le domaine de température considéré, indiquant le caractère exothermique de leur adsorption à la surface du kaolin.
- Au-delà de 20°C, la quantité d'ion adsorbé diminue lorsque la température augmente.

#### 3.3.2.4 Influence de la granulométrie sur l'adsorption des ions $\text{Ni}^{++}$ , $\text{Mn}^{++}$ et $\text{Pb}^{++}$

Actuellement, il est clairement établi que l'adsorption d'une substance sur un solide poreux, croît avec la diminution de la taille des particules adsorbées. Cependant si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules à adsorber, ces dernières ne seront pas fixées même si la surface spécifique du solide est élevée. Il s'agit dans ce cas d'une sélectivité de forme.

La granulométrie de l'adsorbant, joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert du

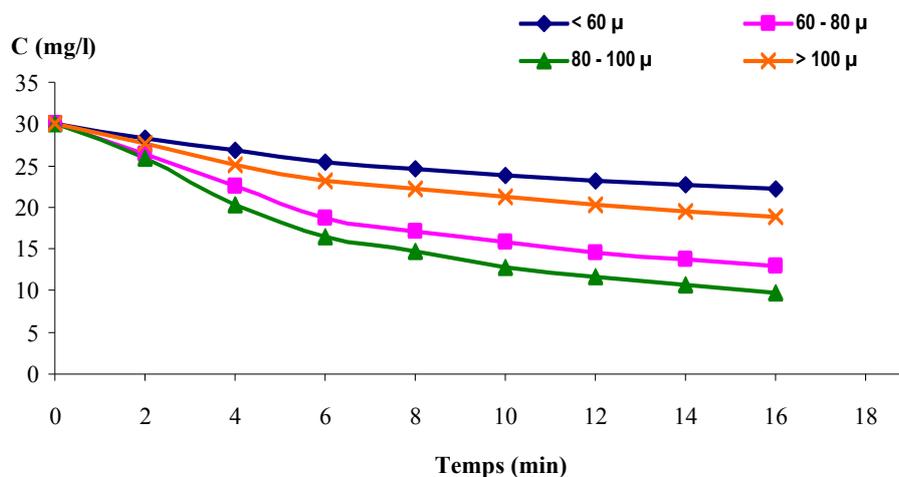
cation, de la solution vers l'adsorbant [62-64]. Pour cette raison, nous avons procédé à l'optimisation de la granulométrie en utilisant des grains de différents diamètres :  $\Phi < 60 \mu\text{m}$  ;  $60 \mu\text{m} \leq \Phi < 80 \mu\text{m}$  ;  $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$  et  $\Phi > 100 \mu\text{m}$ .

#### 3.3.2.4.1 Effet de la granulométrie du kaolin sur l'adsorption du nickel

Suite à l'optimisation des paramètres influençant l'adsorption des ions métalliques et en faisant varier la granulométrie du kaolin en différents diamètres de  $\Phi < 60 \mu\text{m}$  à  $\Phi > 100 \mu\text{m}$  ( $\Phi < 60 \mu\text{m}$ ;  $60 \mu\text{m} \leq \Phi < 80 \mu\text{m}$  ;  $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100$  et  $\Phi > 100 \mu\text{m}$ ), nous remarquons que le meilleur rendement obtenu est celui où les grains du kaolin possèdent un diamètre compris entre  $80 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$  (Fig.III.20).

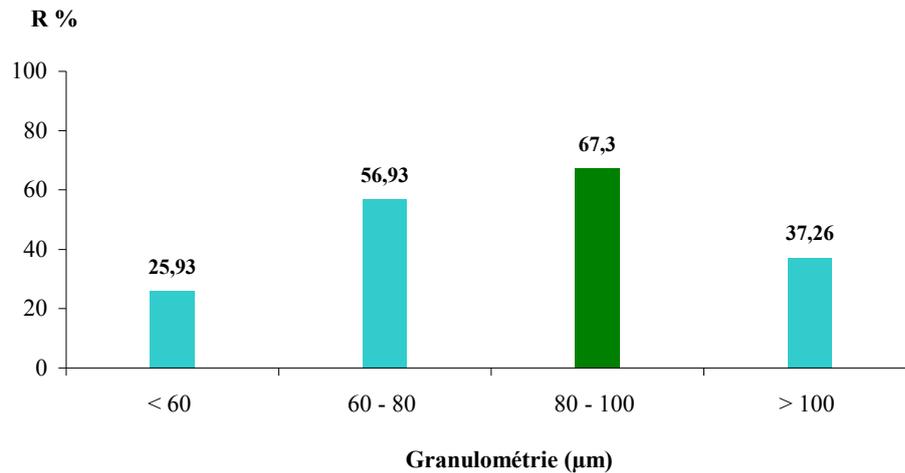
Les essais réalisés montrent que l'adsorption du nickel sur le kaolin est faible pour une granulométrie de diamètre  $\Phi < 60 \mu\text{m}$ .

En effet, la concentration résiduelle mesurée et le rendement calculé à l'équilibre, sont respectivement  $22,28 \text{ mg/L}$  et  $25,93\%$  (Fig. III.20 et 21). Cette conséquence est due probablement au phénomène de coalescence [65].



**Figure III.20 :** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps à granulométrie variable du solide.  $C_{\text{Nickel}}: 30 \text{ mg/L}$  ;  $V_{\text{agitation}}: 400 \text{ tr/min}$  ;  $\text{pH}_{\text{milieu}}: 4 - 4,4$  ;  $T_{\text{milieu}}: 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $M_{\text{kaolin}}: 1 \text{ g}$

Pour des grains de diamètres compris entre  $60 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$ , nous obtenons une meilleure fixation du nickel par le kaolin. La plus grande quantité adsorbée est obtenue pour une granulométrie supérieure à  $80 \mu\text{m}$  ( $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$ ) avec un rendement égal à  $67,3\%$  (Fig. III.22).



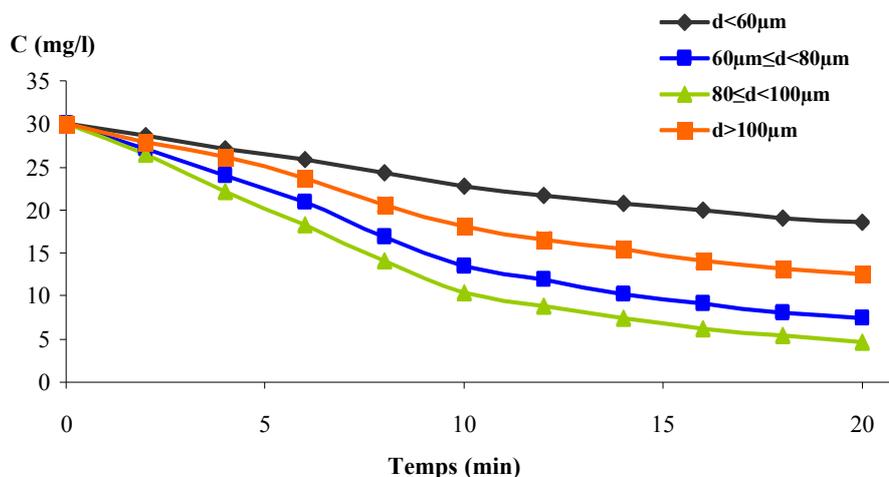
**Figure III.21 :** Rendement de l'adsorption du nickel en fonction de la granulométrie du kaolin

Pour une granulométrie de  $\Phi > 100 \mu\text{m}$ , la cinétique d'adsorption du nickel devient lente, probablement en raison des phénomènes de transfert mis en jeu au cours de cette sorption. La valeur de la concentration résiduelle du nickel pour cette granulométrie a augmenté de 9 mg/L (Fig. III.20).

#### 3.3.2.4.2 Effet de la granulométrie du kaolin sur l'adsorption du Manganèse

La variation de la granulométrie du kaolin dans ce procédé d'adsorption, nous a permis d'une part, d'étudier la cinétique d'adsorption pour un temps de contact de 20 minutes (temps du pseudo équilibre) et d'autre part, de mesurer la quantité maximale d'ion adsorbé.

Les résultats expérimentaux montrent que la sorption maximale est obtenue pour une granulométrie de diamètre compris entre 80  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  (Fig.III.22), avec un rendement égale à 84.4% (Fig. III.23).

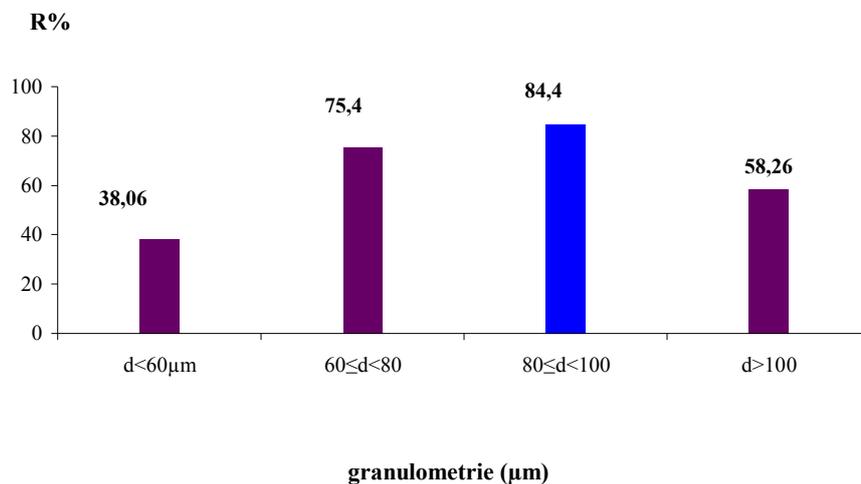


**Figure III.22 :** Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps à granulométrie variable du solide:

$C_{Mn}$ : 30 mg/L ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 - 4,4 ;  
 $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g

Nous remarquons également que la sorption du manganèse par le kaolin pour une granulométrie de diamètre  $\Phi < 60 \mu\text{m}$  est faible.

Ce résultat est expliqué par les valeurs de la concentration résiduelle mesurée et du rendement calculé ( $C_{\text{résiduelle}}$ : 18,58 mg/L et R : 30,06 %) qui sont loin des valeurs mesurées pour une granulométrie optimale ( $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$ ), (Fig. III.23 et 24).



**Figure III.23 :** Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la granulométrie du kaolin

Les essais réalisés sur des grains de diamètre  $\Phi > 100 \mu\text{m}$ , montrent que l'adsorption du manganèse est moins importante. Sa concentration résiduelle augmente dans ce cas de 7,76 mg/L dans la solution.

Les valeurs de la concentration résiduelle et du rendement mesurés à  $\Phi > 100 \mu\text{m}$  sont : 12,52 mg/L et 58,26% (Fig. III.22 et 23).

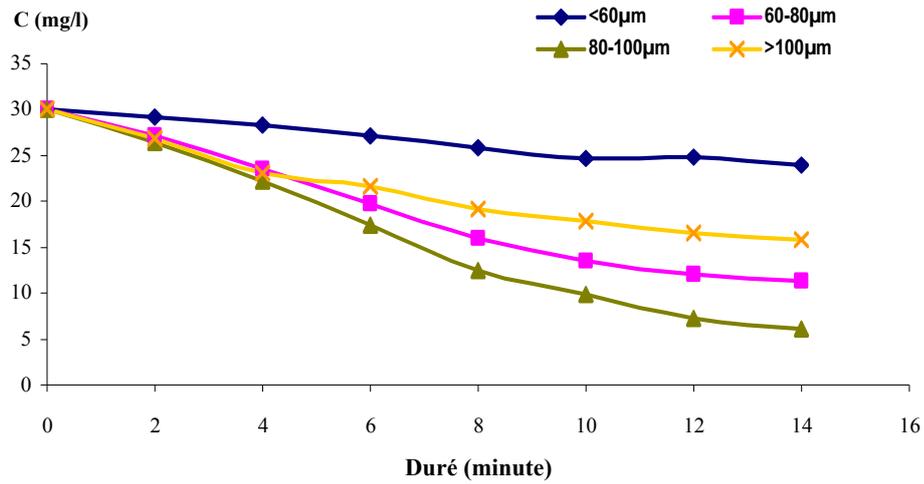
#### 3.3.2.4.3 Effet de la granulométrie du kaolin sur l'adsorption du Plomb

Suite à notre travail sur l'optimisation des facteurs influençant la sorption des ions métalliques, nous avons étudié l'effet de la taille des grains du kaolin sur sa capacité d'adsorption

Les résultats de cette optimisation nous indiquent que la meilleure sorption est obtenue pour des grains de diamètres compris :  $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \text{ nm}$  (Fig. III.24).

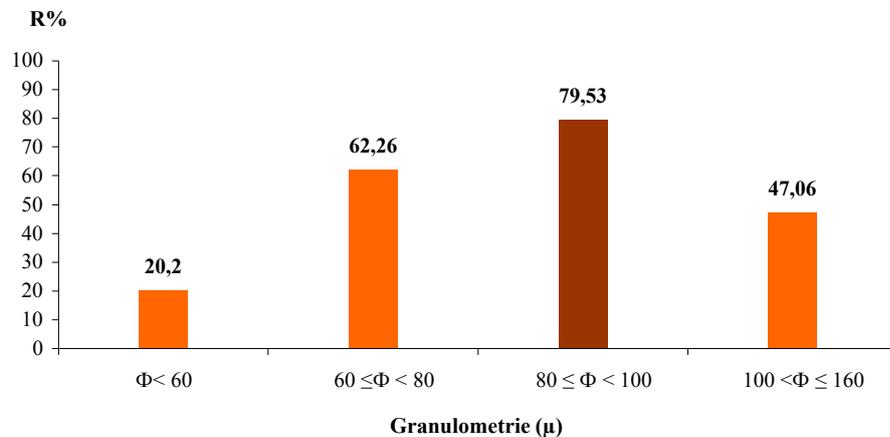
Pour des grains de diamètre  $\Phi < 60 \mu\text{m}$ , l'adsorption du plomb reste faible.

La concentration résiduelle mesurée et le rendement calculé à l'équilibre dans ce cas, sont respectivement 23,94 mg/L (Fig. III.24) et 20,2 % (Fig. III.25). Cette conséquence peut être expliquée par le phénomène de coalescence.



**Figure III.24:** Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps à granulométrie variable du solide.  $C_{\text{Plomb}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g

Pour les grains de diamètre,  $60 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$ , les résultats montrent clairement que l'adsorption du plomb sur le kaolin est améliorée. La plus grande quantité adsorbée est obtenue pour une granulométrie supérieure à 80µm ( $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$ ) avec un rendement égal à 79,53 % (Fig. III.25)



**Figure III.25 :** Rendement de l'adsorption du plomb en fonction de la granulométrie du kaolin

Pour les diamètres :  $\Phi > 100\mu\text{m}$ , l'adsorption des ions plomb à la surface du kaolin diminue (augmentation de la valeur de la concentration résiduelle qui passe de 6,14 à 11,32 mg/L), (Fig.III.24).

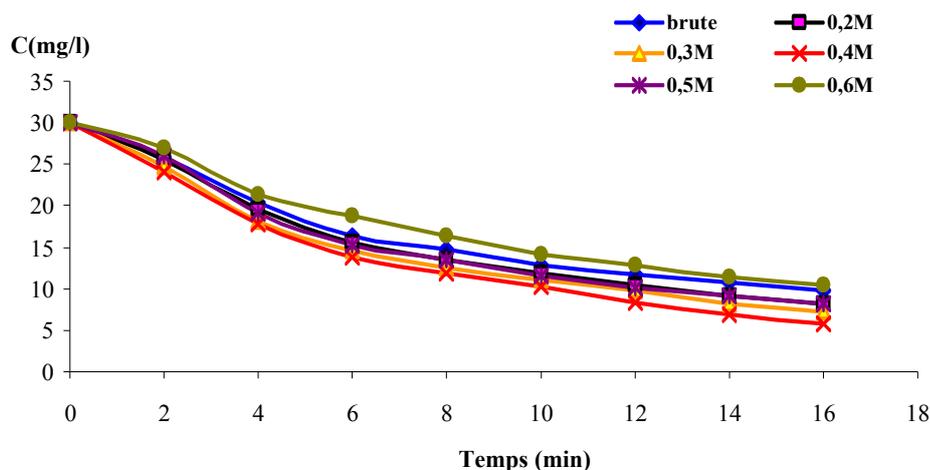
**Conclusion :** La taille des grains de kaolin a un effet direct sur la quantité d'ion métallique adsorbé à sa surface. Pour les trois ions étudiés, la plus grande quantité de  $\text{Pb}^{++}$  adsorbé à sa surface est obtenue sur des grains de tailles comprises entre 80 µm et 100 µm.

### 3.3.2.5 Effet de l'activation chimique du kaolin sur l'adsorption des ions métalliques

Afin d'améliorer le rendement d'adsorption en créant d'autres sites, nous avons pensé à activer chimiquement la surface de notre solide [66- 68].

La méthode consiste à traiter le solide par des acides forts. Pour cela nous avons utilisé l'acide sulfurique, l'acide nitrique l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

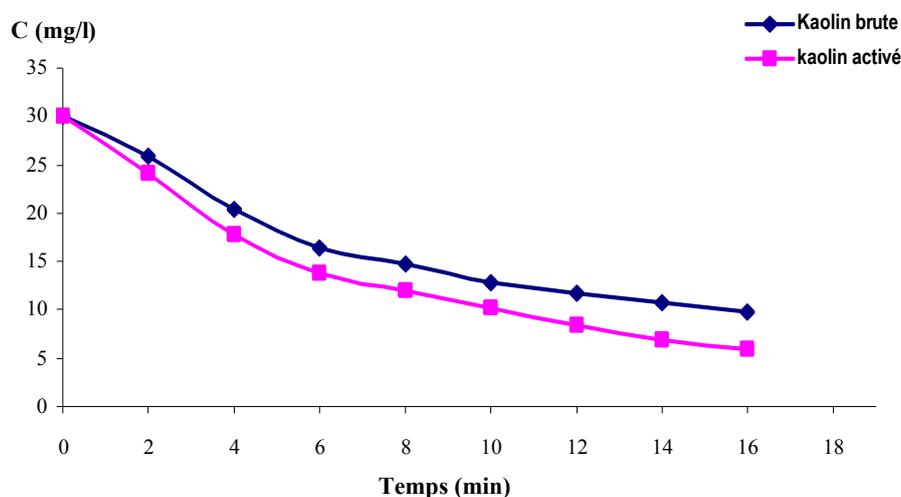
Les résultats ont montré que l'activation est meilleure dans le cas de l'acide chlorhydrique. Par la suite nous avons essayé d'optimiser la concentration d'acide utilisé dans le cas de la sorption du nickel.



**Figure III.26:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps

$C_{\text{nickel}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $Granulométrie_{\text{kaolin}}$  :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$  ;  $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g

Les mesures expérimentales réalisées ont montré que la concentration optimale d'acide donnant une meilleure fixation de nickel est de 0,4 M (Fig.III.26).

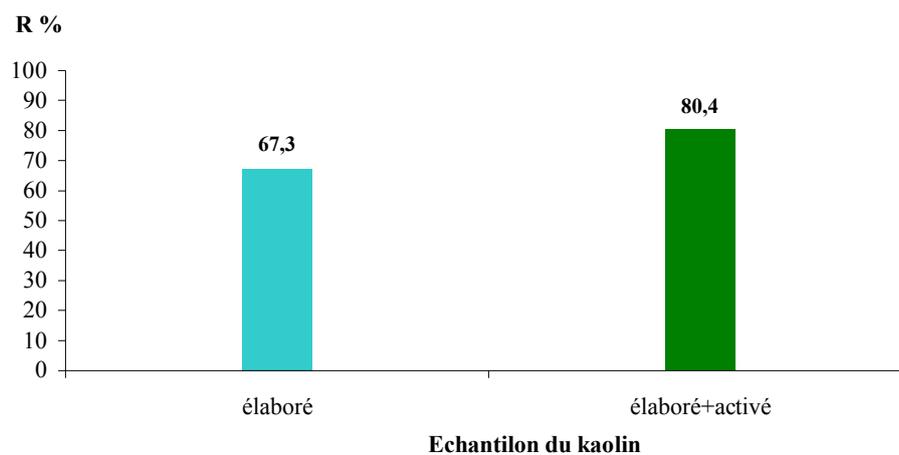


**Figure III.27:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps

$C_{\text{nickel}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $Granulométrie_{\text{kaolin}}$  :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$  ;  $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g

En effet, après activation du kaolin par l'acide chlorhydrique à 0,4M et en appliquant l'ensemble des paramètres déjà optimisés, nous apercevons une diminution de la concentration résiduelle du nickel de 3,24 mg/L à l'équilibre (Fig. III.27), correspondant à une augmentation de la valeur du rendement de 13,1 % (Fig. III.27).

Le traitement du matériau avec de l'acide chlorhydrique aurait probablement eu pour effet d'augmenter le nombre de sites et favorisé le processus de fixation des ions métalliques à sa surface (Fig. III.28).



**Figure III.28:** Rendement de l'adsorption du nickel en fonction de la texture du kaolin

### 3.3.3 Détermination de la capacité d'adsorption du kaolin

L'adsorption sur le kaolin de djebel Debagh, Guelma, du nickel, du manganèse et du plomb, contenus dans des solutions de concentrations variables (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 mg/L) et dans les conditions optimales déjà citées, a été réalisée en vue :

- d'étudier leur cinétique d'adsorption (Fig. III.29, 30 et 31),
- de déterminer leurs rendements respectifs (Fig. III.32)
- de déterminer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre (Fig. III.33) en s'appuyant sur la méthode des restes, représentée par l'équation III.1 et utilisée également par d'autres auteurs [69, 70] (éq. III.1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (III.1)$$

$C_0$  : concentration initiale de l'ion métallique

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

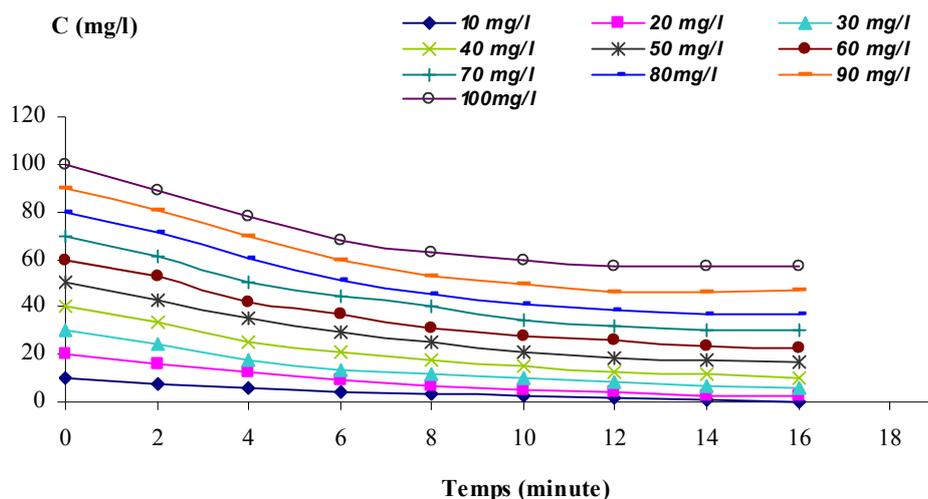
$m$  : masse de l'adsorbant

$V$  : volume de la solution

Les figures de III.29 - III.31, représentent les courbes cinétiques d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb en solution à différentes concentrations initiales.

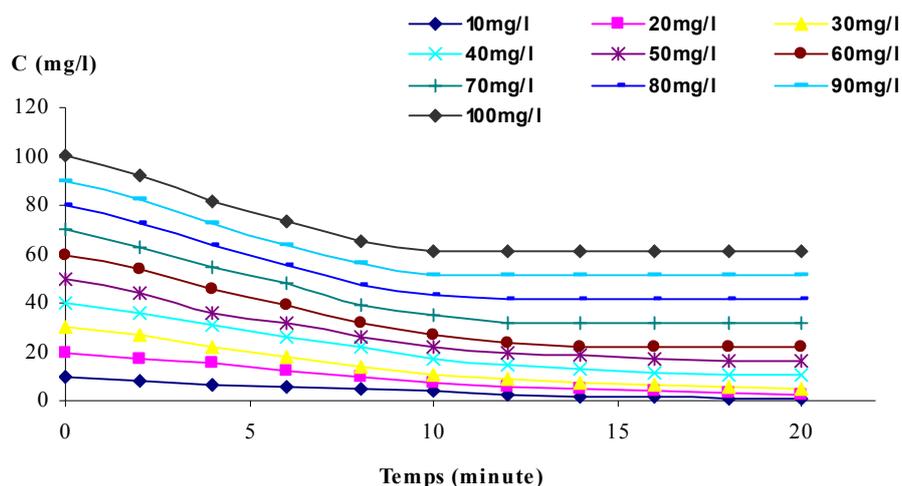
La figure III.32, représente les valeurs des rendements de la cinétique d'élimination des cations considérés.

Les isothermes d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin, en solution aqueuse, réalisées à l'aide des mesures expérimentales, sont représentées par la figure III.33



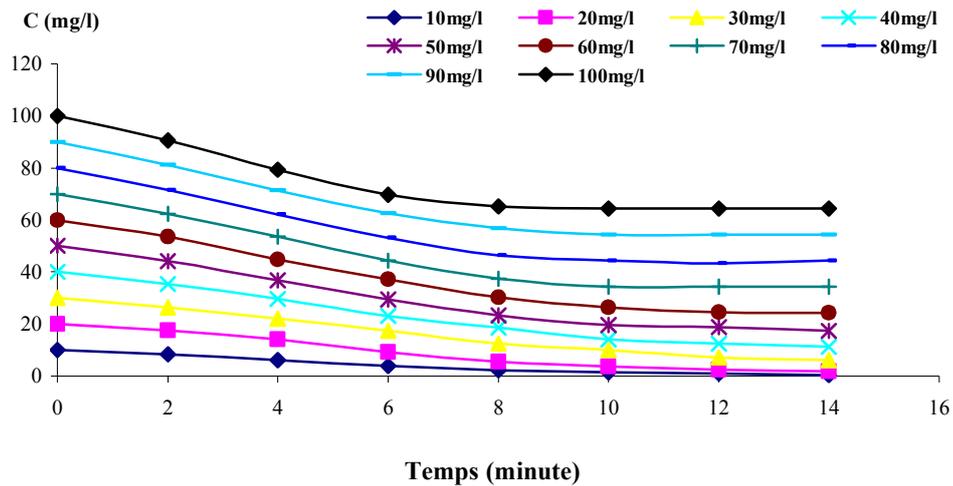
**Figure III.29:** Concentration résiduelle du nickel en fonction du temps

$V$  d'agitation: 400 tr/min ;  $pH$  milieu: 4 - 4,4 ;  $T$  milieu: 20 °C ;  $M$  kaolin: 1 g, surface active : 0,4M  
Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$



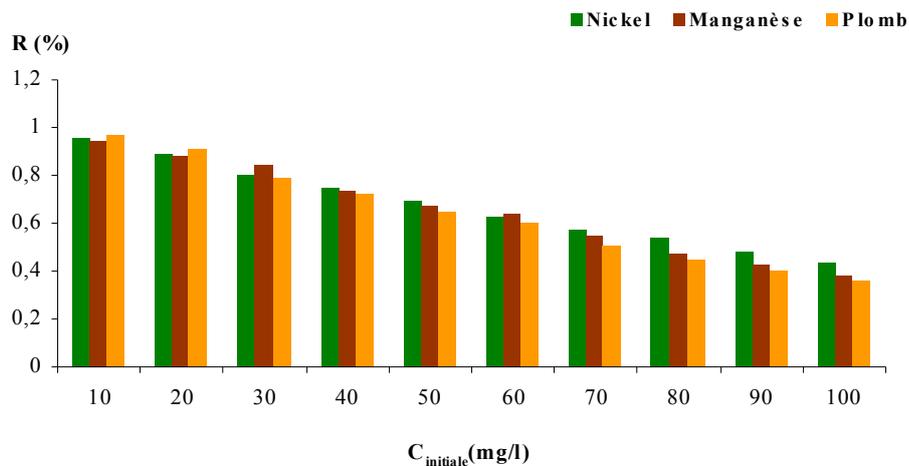
**Figure III.30 :** Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps :

$V$  agitation: 400 tr/min ;  $pH$  milieu: 4 - 4,4 ;  $T$  milieu: 20 °C ;  $M$  kaolin: 1 g  
Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$



**Figure III.31 :** Concentration résiduelle du plomb en fonction du temps  
 $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$

Nous constatons que pour les trois cations métalliques étudiés, le rendement de l'adsorption sur le kaolin après équilibre, est plus important pour les solutions de faibles concentrations initiales (Fig. III.29-32).



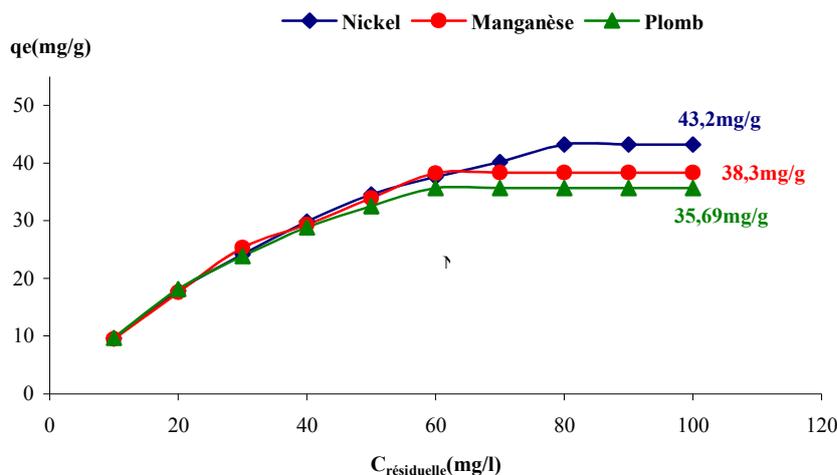
**Figure III.32:** Rendement de l'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb en fonction de leurs concentrations initiales  
 $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$

Les résultats des essais réalisés montrent que le rendement est inversement proportionnel à la concentration initiale. Les plus grandes valeurs calculées sont :

- nickel 96,2 %
- manganèse 94,2%
- plomb 96,3% (Fig. III.33)

Par ailleurs, l'allure des courbes présentées dans la figure III.33 sont croissantes et se terminent

par un palier de saturation à partir de 60 mg/L (solution initiale) pour le manganèse et le plomb et seulement à partir de 80 mg/L pour le nickel.



**Figure III.33 :** Quantité adsorbée de nickel, de manganèse et de plomb en fonction de leurs concentrations initiales ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$

Les valeurs des concentrations adsorbées mesurées au niveau de ces points (concentration initiale) sont :

- 43,2 mg/g pour le nickel
- 38,23 mg/g pour le manganèse
- 35,69 mg/g pour le plomb.

Dans la littérature, les quantités de nickel et de plomb, adsorbées sur des argiles sont représentées dans les tableaux III.2 et 3.

**Table III.2 :** Quantités maximales de nickel adsorbé sur différentes argiles

Adsorbant	Quantité maximale de Ni adsorbé (mg/g)	Référence
Ballclay	0,41	[71]
clinoptilolite	0,9	[72]
Chabazite	14,5	[72]
Eerbeek Sludge	22,02	[73]
Coir pith	25,95	[74]
Nedalco sludge	23,33	[73]
Brown seaweed	28,58	[75]
Waste Fe(3) Cr(3) hydroxide	28,02	[76]

**Table III.3 : Quantités maximales de plomb adsorbées sur différentes argiles**

Adsorbant	Quantité maximale de Pb adsorbé (mg/g)	Référence
illite	4,29	[77]
Montmorillonite	31,05	[78]
Polyzirconium-modifié	31,44	[81]
TBA- montmorillonite	30,67	[17]
Bentonite naturelle	78,82	[79]
clinoptilolite	39,27	[80]
Siderite	24,06	[81]
ballclay	13,52	[82]
Coffee residue binding	19,5	[83]
Naturel jordanain	66,64	[84]
Wallastonite	38, 1	[85]
8-hydroxyquinoléine-bentonite immobilisée	142,94	[86]

### Conclusion

Les résultats de l'adsorption des ions métalliques  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$ , sur le kaolin purifié, a montré que tous les paramètres étudiés ont une influence importante sur ce phénomène. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption du kaolin, indiquant le caractère exothermique du phénomène.

L'augmentation de la granulométrie du kaolin purifié est suivie d'une nette amélioration de sa capacité d'adsorption. La plus grande adsorption est obtenue avec des grains de taille comprise entre 80  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ . La variation de la vitesse d'agitation, améliore la capacité d'adsorption du kaolin purifié, indiquant une limitation diffusionnelle du phénomène d'adsorption des ions métalliques sur le solide.

Nous remarquons également que le kaolin n'élimine que partiellement les ions  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$ , contenus dans la solution aqueuse. En effet, même pour les faibles concentrations, il subsiste dans la solution une quantité d'ions métalliques non adsorbée, appelée concentration résiduelle.

Ce résultat a été interprété comme un équilibre entre les charges fixes à la surface du solide et celles se trouvant dans la solution. Une fois cet équilibre atteint, le kaolin ne fixe plus d'ion à sa surface.

### 3.3.4 Isothermes d'adsorption

#### 3.3.4.1 Modélisation

Pour modéliser l'adsorption d'un soluté liquide sur un matériau solide, on utilise généralement certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un solide dans des conditions réversibles [87].

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène.

Plusieurs isothermes établies de façon empirique sont utilisées au cours de ce travail :

- l'équation de Langmuir avec ses deux versions basées sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
- l'équation de Freundlich, qui permet une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un soluté et la surface d'un support solide.

Les principes généraux sont rappelés ici, cependant la littérature fournit de nombreux renseignements complémentaires [87, 88].

En appelant la capacité d'adsorption du solide  $q_e$  (mg/g), correspondant à la quantité de soluté adsorbé,  $m$  la masse de solide utilisé et  $C_e$  la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre, on obtient les relations définies ci-après.

#### **Modèle de Freundlich**

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

$q_e$  : quantité d'ion fixé à l'équilibre par l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_e$  : concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$x$  : quantité d'ion adsorbé (mg)

$m$  : masse d'adsorbant utilisé (g)

$K_F$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité

La relation de Freundlich linéarisée, s'écrit comme suit :

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III.3})$$

### **Modèle de Langmuir**

L'équation de Langmuir, où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz, a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution:

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{III.4})$$

$q_e$  : quantité d'ion fixé à l'équilibre par l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_e$  : concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$b$  : constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du modèle Langmuir ( $b$  et  $q_{\max}$ ), deux versions de linéarisation peuvent être envisagées.

La version linéaire 1 de l'équation de Langmuir, représentée par l'équation III.4

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (\text{III.5})$$

et la deuxième version linéaire de l'équation de Langmuir qui s'écrit (éq.III.4):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{III.6})$$

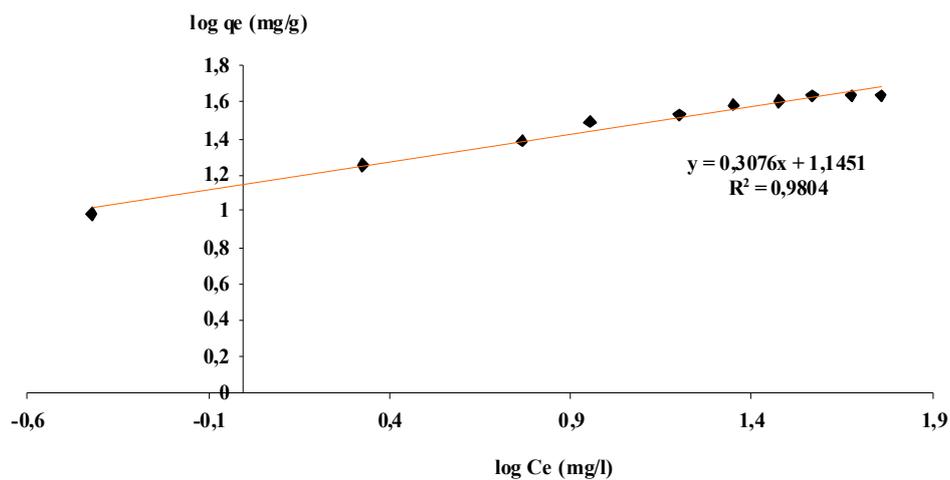
#### **3.3.4.1.1 Cas du nickel**

L'application des équations de Langmuir première versions 1 et 2 et de Freundlich sur les résultats de mesures dans nos conditions opératoires ( $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $\text{pH}_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$ ) sont représentés dans les figures III.34- 36.

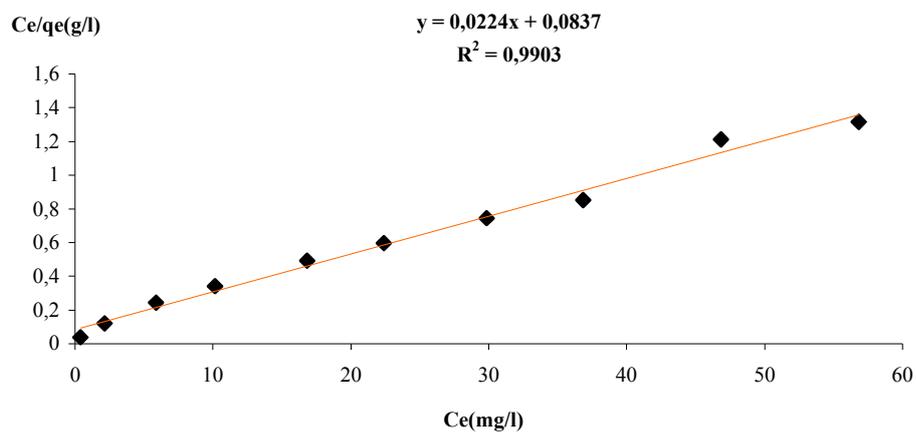
En comparant les courbes de linéarisation des modèles Freundlich et Langmuir, nous remarquons que la représentation graphique  $C_e/q_e = f(C_e)$  (éq. III.5), donne la modélisation la plus fidèle aux points expérimentaux.

La représentation  $1/q_e = f(C_e)$  a pour effet de donner une importance élevée aux points à faibles concentrations, domaine le plus entaché d'erreurs expérimentales.

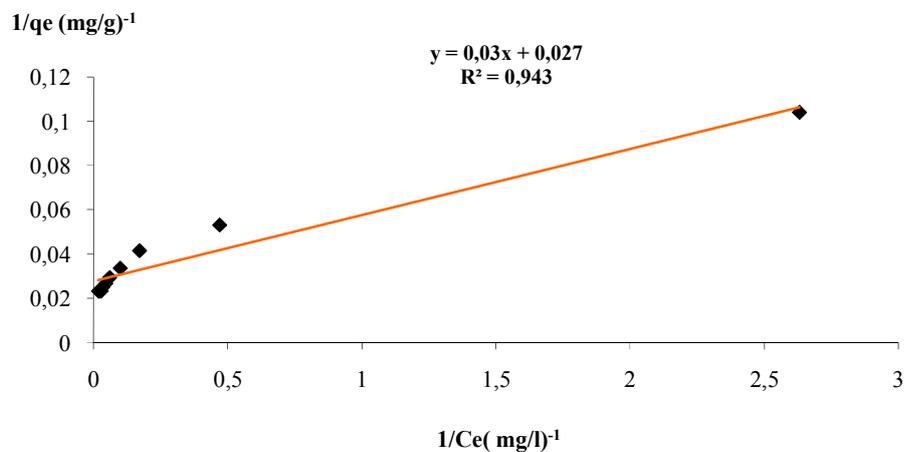
Ce comportement est confirmé par la comparaison des coefficients de régression linéaire  $R^2 = 0,99$  contre 0,94 pour la version 2 de Langmuir et 0,98 pour Freundlich (Fig. III.34, 35 et 36). La méthode de linéarisation choisie par la suite pour le modèle Langmuir sera la représentation de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  (Fig.III.35).



*Figure III.34: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du nickel*



*Figure III. 35: Equation de Langmuir version 1 pour l'adsorption du nickel*



*Figure III. 36: Equation de Langmuir version 2, pour l'adsorption du manganèse*

Il convient cependant de noter qu'une représentation précise par l'équation de l'isotherme des données aux faibles concentrations est cruciale pour une bonne conception et modélisation du procédé d'adsorption [89].

Les paramètres des modèles de Langmuir première version, Langmuir deuxième version et Freundlich sont présentés dans le tableau III.4.

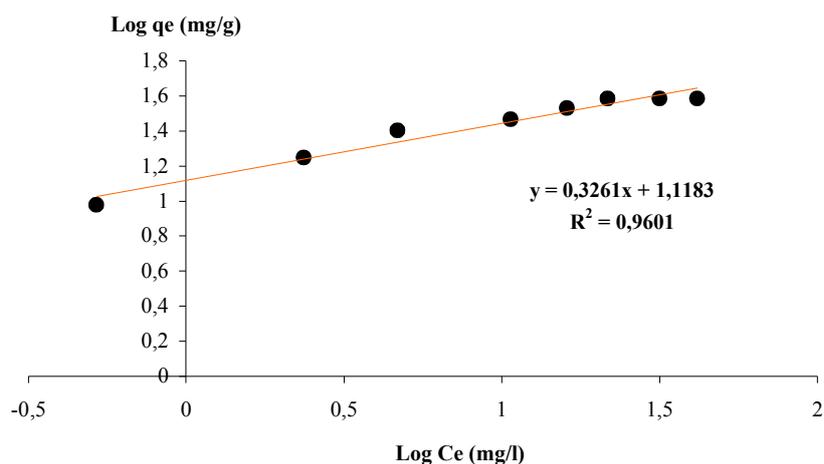
**Tableau III.4 :** Modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du nickel sur le kaolin

Procédé d'adsorption	Modèle Freundlich			Modèle de Langmuir version 1		
	$K_F$ $(mg \cdot g^{-1})(ml \cdot mg^{-1})^{1/n}$	n	$R^2$	$q_{max}$ $(mg/g)$	b $(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$
Kaolin/nickel	13,96	3,25	0,98	44,64	0,267	0,99
				Modèle de Langmuir version 2		
				36,36	0,916	0,94

### 3.3.4.1.2 Adsorption du manganèse sur le kaolin

Afin d'optimiser la conception de la sorption, il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour les courbes d'équilibre. Trois équations mathématiques ont été employées pour cette étude :

- équation de Langmuir première version
- équation de Langmuir deuxième version
- équation de Freundlich.



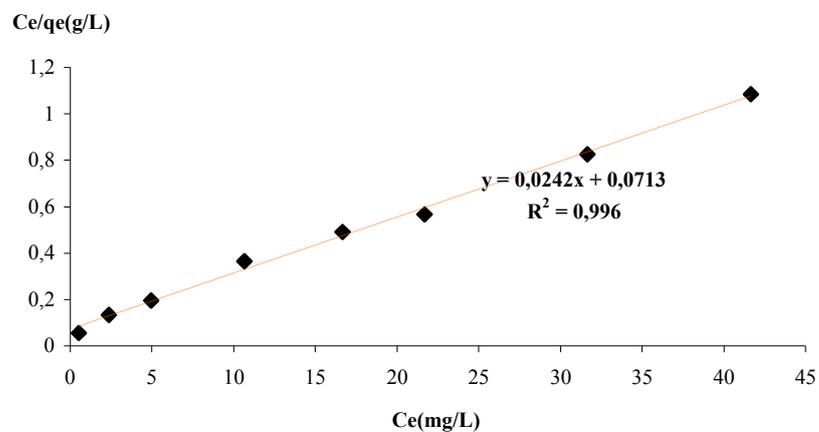
**Figure III.37:** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du manganèse  
*V agitation: 400 tr/min ; pH milieu: 4 – 4,4 ; T milieu: 20 °C ; M kaolin: 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$*

L'application de ces équations aux mesures expérimentales obtenues lors de l'adsorption du manganèse par le kaolin donne des droites, représentées par les figures III.37- 39. Les paramètres

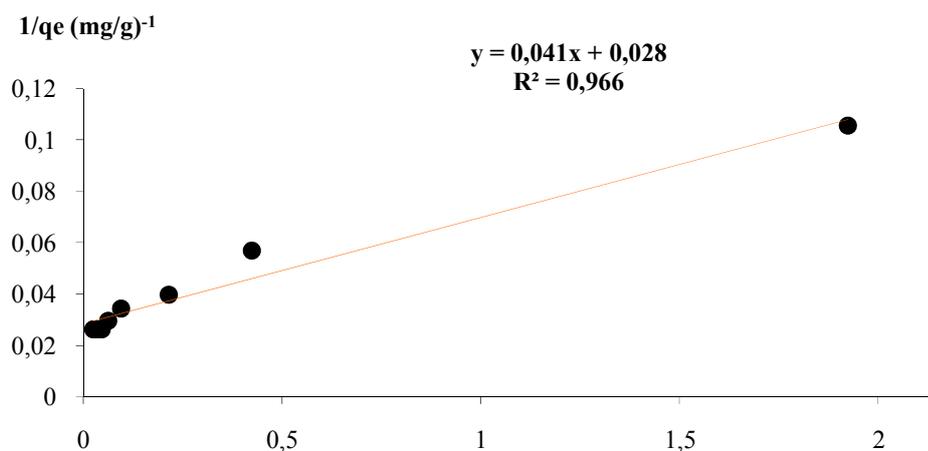
de ces trois équations sont rapportés dans le tableau III.5.

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir première version est plus adapté à cette sorption que celui de Freundlich et Langmuir deuxième version.

Ce résultat est justifié par les valeurs des coefficients de régression qui sont plus grandes pour l'équation de Langmuir 1<sup>er</sup> version [ $R^2_{\text{Langmuir 1er version}} : 0,9983$  ;  $R^2_{\text{Langmuir 2eme version}} : 0,9669$  ;  $R^2_{\text{Freundlich}} : 0,928$ ]. La quantité adsorbée maximale calculée selon le modèle de Langmuir première version, est également plus proche de celle trouvée expérimentalement [ $q_{e \text{ expérimentale}} = 38,33 \text{ mg/g}$  ;  $q_{e \text{ calculée}} : 40,32 \text{ mg/g}$  (Langmuir 1er version) ;  $q_{e \text{ calculée}} : 35,23 \text{ mg/g}$  (Langmuir 2<sup>ème</sup> version)].



**Figure III.38:** Equation de Langmuir version 1 pour l'adsorption du manganèse  
*V* d'agitation: 400 tr/min ; pH milieu: 4 – 4,4 ; T milieu: 20 °C ; M kaolin: 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$



**Figure III.39:** Equation de Langmuir 2<sup>ème</sup> version pour l'adsorption du manganèse  
*V* agitation: 400 tr/min ; pH milieu: 4 – 4,4 ; T milieu: 20 °C ; M kaolin: 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$

**Tableau III.5 : modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du manganèse par le kaolin**

Procédé d'adsorption	Modèle Freundlich			Modèle de Langmuir version 1		
	$K_F$ $(mg \cdot g^{-1})(ml \cdot mg^{-1})^{1/n}$	n	$R^2$	$q_{max}$ $(mg/g)$	b $(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$
manganèse/kaolin	13,13	3,06	0.96	41,32	0,339	0.996
				Modèle de Langmuir version 2		
				35,21	0,685	0.966

### 3.3.4.1.3 Adsorption des ions plomb sur le kaolin

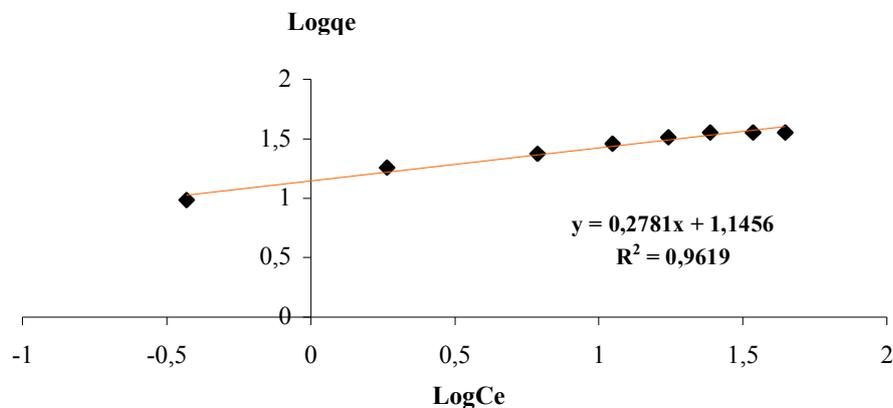
La modélisation du procédé d'adsorption du plomb sur le kaolin à partir de la linéarisation des équations de Langmuir versions 1 et 2 et de Freundlich, permet d'obtenir leurs paramètres respectifs dans ce procédé. (Tableau III.6).

Les conditions opératoires dans cette étape sont :  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;

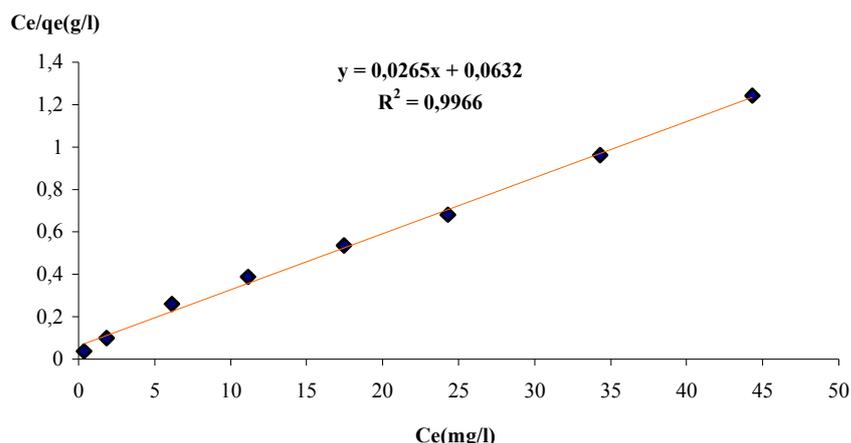
$T_{milieu}$ : 20 °C ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

Les résultats de calcul indiquent que les meilleures régressions sont toujours obtenues avec la linéarisation de Langmuir version une (Fig.III.40-42).

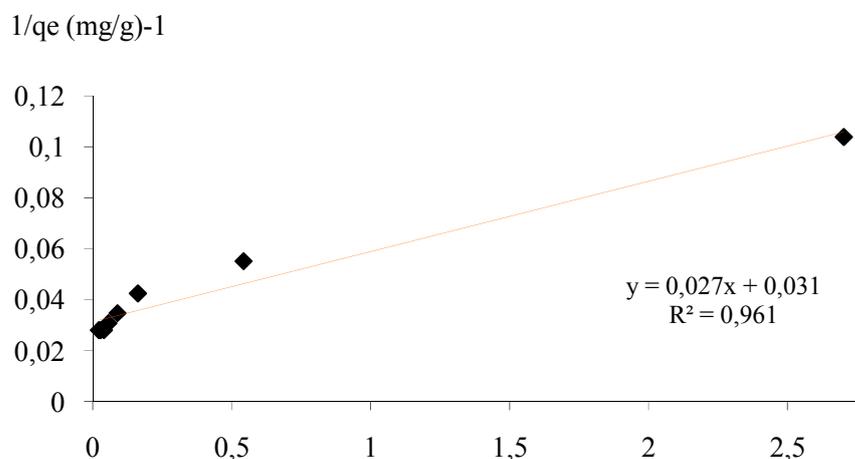
Selon les restrictions de Langmuir, nous avons probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie d'adsorption est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins. La linéarisation de Langmuir première version est donc appliquée à l'isotherme obtenue de façon à calculer la capacité maximale d'adsorption du kaolin vis-à-vis du plomb.



**Figure III.40: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb**  
 $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH$  : 4 – 4,4 ;  $T$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ;  $80 \mu m \leq \emptyset \text{ grains} < 100 \mu m$



**Figure III.41:** Modèle de Langmuir 1<sup>re</sup> version pour l'adsorption du plomb  
*V*<sub>agitation</sub>: 400 tr/min; pH : 4 – 4,4 ; T: 20 °C ; M<sub>kaolin</sub>: 1 g ; 80 μm ≤ Ø grains < 100 μm



**Figure III.42:** Modèle de Langmuir 2<sup>eme</sup> version pour l'adsorption du plomb  
*V*<sub>d'agitation</sub>: 400 tr/min ; pH milieu: 4 – 4,4 ; T milieu: 20 °C ; M<sub>kaolin</sub>: 1 g ;  
 Granulométrie kaolin : 80 μm ≤ Ø < 100 μm

Ainsi, nous remarquons que l'adsorption des cations métalliques considérés sur le kaolin de djebel Debagh obéit plus au modèle de Langmuir qu'au modèle de Freundlich. Il s'agit par conséquent d'une adsorption en monocouche. Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés par différents auteurs [90-93].

**Tableau III.6 :** Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb sur le kaolin

Procédé d'adsorption	Modèle Freundlich			Modèle de Langmuir version 1		
	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )(ml.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Kaolin/Pb	13,98	3,94	0,961	37,73	0,419	0,996
				Modèle de Langmuir version 2		

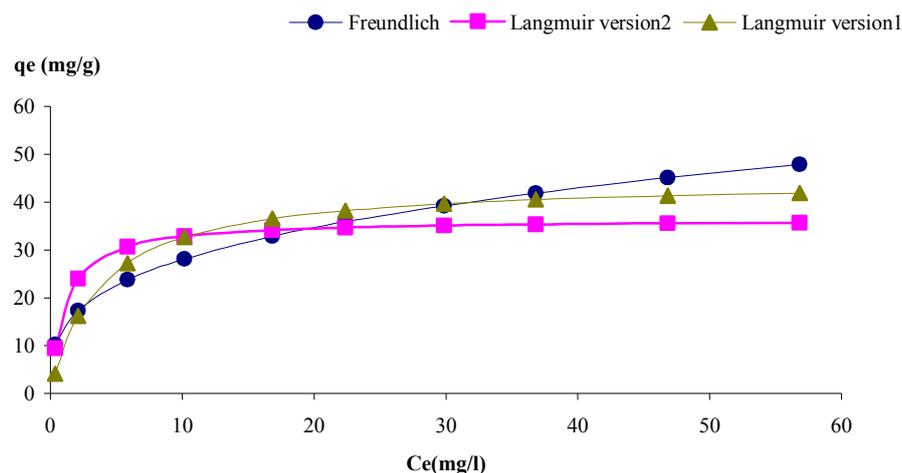
				31,94	1,134	0.961
--	--	--	--	-------	-------	-------

### 3.3.4.2 Isothermes d'adsorption

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Elle exprime la quantité d'adsorbant présent sur l'adsorbant :  $q_e$ , (exprimée en mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbant restant en solution ( $C_e$ ), exprimée en mg/L.

Dans cette étude, les figures III.43, 44 et 45 représentent respectivement les isothermes d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin purifié en solution aqueuse et les trois modèles mathématiques abordés dans le paragraphe précédent : le modèle de Freundlich, les modèles de Langmuir versions 1 et 2.

Bien que ce dernier ait été remis en question, il nous a semblé intéressant de le faire apparaître sur le graphique pour appuyer ce choix [94].



**Figure III.43 :** Isotherme d'adsorption du nickel sur kaolin

$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ;

$Granulométrie_{kaolin}$  :  $80 \mu m \leq \varnothing < 100 \mu m$

L'isotherme d'adsorption de ces cations présente une allure classique d'isotherme de type I.

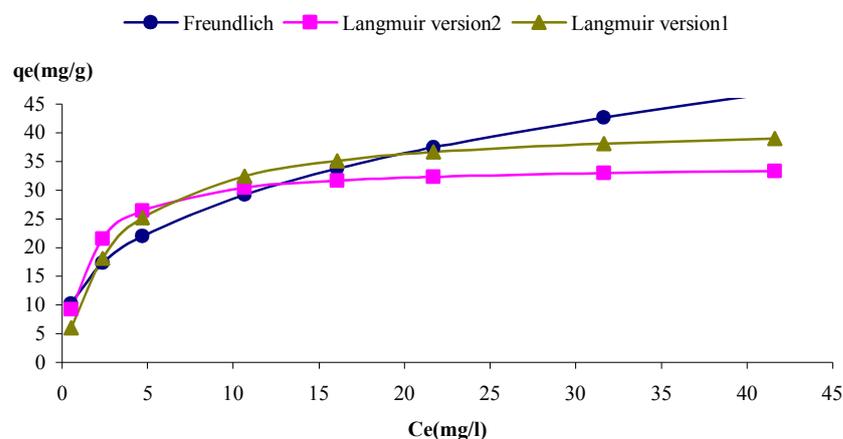
L'occupation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de Saturation. Les quantités maximales d'ions adsorbés ( $q_{max}$ ) sont :

- 43,18 mg/g pour le nickel
- 38,32 mg/g pour le manganèse
- 35,69 mg/g pour le plomb.

Cet adsorbant présente une particularité intéressante. Il est efficace dès les faibles concentrations ( $1/n < 1$ ). Son type d'isotherme est identique aux caractéristiques d'un adsorbant microporeux [95].

L'équation de Langmuir première version donne une bonne représentation de l'isotherme des trois cations étudiés ( $R^2_{Ni} = 0,990$ ;  $R^2_{Mn} = 0,996$  et  $R^2_{Pb} = 0,998$ ). La présence d'un long plateau (Fig.III. 43, 44 et 45), indique une saturation de la surface du kaolin avec une faible formation des multicouches [96- 98].

Dans le domaine des faibles concentrations (Fig.III.43- 45), ni ce modèle ni le modèle de Freundlich ne permettent de reproduire correctement l'isotherme d'adsorption expérimentale.



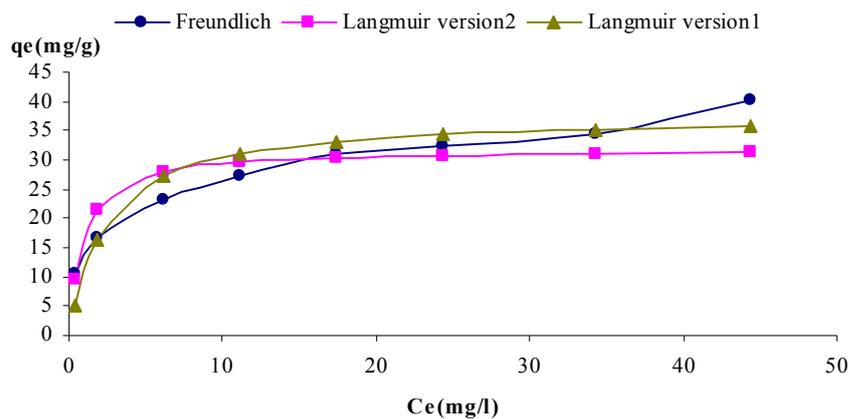
**Figure III.44:** Isotherme d'adsorption du manganèse sur kaolin

$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ;  
 $Granulométrie_{kaolin}$  :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$

La théorie de Langmuir avait été établie dans le cas de l'adsorption de gaz sur les solides et dans des conditions restrictives:

- adsorption monocouche
- sites d'adsorption énergétiquement équivalents
- une seule molécule adsorbée par site
- pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Cette théorie apparaît moins adaptée dans le cas de l'adsorption en solution aqueuse. Néanmoins, même si l'équation de Langmuir ne permet pas de rendre compte précisément des mécanismes d'adsorption, elle présente une relation empirique simple permettant de décrire les courbes expérimentales obtenues.



**Figure III.45:** Isotherme d'adsorption du plomb sur kaolin

$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ;  
 $Granulométrie_{kaolin}$  :  $80 \mu m \leq \varnothing < 100 \mu m$

Nous remarquons dans les figures précédentes (Fig.III.44, 45 et 46), que le mode de linéarisation de l'équation de Langmuir deuxième version, influence la détermination de l'équation : le choix du modèle de Langmuir basée sur sa deuxième version, ne permet pas de représenter aussi bien les résultats expérimentaux, en particulier au niveau du pallier de saturation.

### 3.3.4.3 Détermination de la qualité de l'adsorption

Après détermination des valeurs des quantités maximales adsorbées et les valeurs des constantes thermodynamiques à l'équilibre des ions considérés, nous pouvons déterminer la qualité de l'adsorption, autrement dit, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat en calculant le rapport  $R_L$  [99- 100]. Ce dernier est une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable si  $R_L$  tend vers zéro et plus défavorable si  $R_L$  tend vers un [101- 102].  $R_L$  est calculé en fonction de la constante de Langmuir ( $b$ ) et des valeurs des concentrations initiales (éq.III.7):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 b} \quad (\text{III.7})$$

$R_L$  : rapport indiquant la qualité de l'adsorption,  $b$  : constante thermodynamiques de Langmuir à l'équilibre et  $C_0$  : concentration initiale de la solution

Du tableau III.7, nous remarquons que la valeur du rapport  $R_L$  décroît avec l'augmentation de la concentration initiale pour les trois cations étudiés. Ce résultat nous permet de conclure que le solide utilisé présente une bonne capacité d'adsorption aux conditions opératoires optimales.

**Tableau III.7** : Rapport  $R_L$  en fonction de la concentration initiale de nickel, de manganèse et de plomb

	Rapport $R_L$		
	Nickel	Manganèse	Plomb
10	0,272	0,227	0,192
20	0,157	0,128	0,106
30	0,110	0,0895	0,073
40	0,085	0,068	0,056
50	0,069	0,055	0,045
60	0,058	0,046	0,038
70	0,050	0,040	0,032
80	0,044	0,035	0,028
90	0,039		
100	0,036		

### 3.3.5 Cinétique de sorption : détermination de l'ordre de la réaction

Le suivi de la cinétique et la détermination du temps d'équilibre sont deux étapes importantes dans le phénomène d'adsorption. Le passage des métaux lourds de la phase liquide à la phase pleine peut être considéré comme une réaction réversible et qu'un équilibre est établi entre les deux phases [103].

Le calcul de l'ordre de la réaction a été réalisé à l'aide de trois solutions de différentes concentrations 10, 20, et 30 mg/L. La masse de kaolin utilisée est un gramme. Les valeurs considérées des autres paramètres influençant (vitesse d'agitation, pH du milieu, température du milieu et granulométrie du kaolin) sont celles obtenues par optimisation des conditions de la réaction d'adsorption.

L'ordre de la réaction est déterminé à l'aide des deux modèles cinétiques : le modèle Lagergren et le modèle de Blanchard.

#### 3.3.5.1 Pseudo premier ordre

La relation de Lagergren : équation III.8, [104], basée sur la quantité d'ion adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide –solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation:

$$\frac{dq}{dt} = k_{Lag} (q_e - q) \quad (III.8)$$

Son intégration pour :  $q=0$  à  $t=0$  et  $q=q$  à  $t=t$ , donne :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_{Lag} t \quad (III.9)$$

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

$q$  : quantité adsorbé au temps  $t$  (mg/g)

$t$  : temps du processus d'adsorption pour notre cas il es de 0 à 16 minutes

$k_{lag}$  : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre ( $s^{-1}$ )

Cette équation s'écrit également :

$$\ln(q_e - q) = -k_{lag} t + \ln q_e \quad (III.10)$$

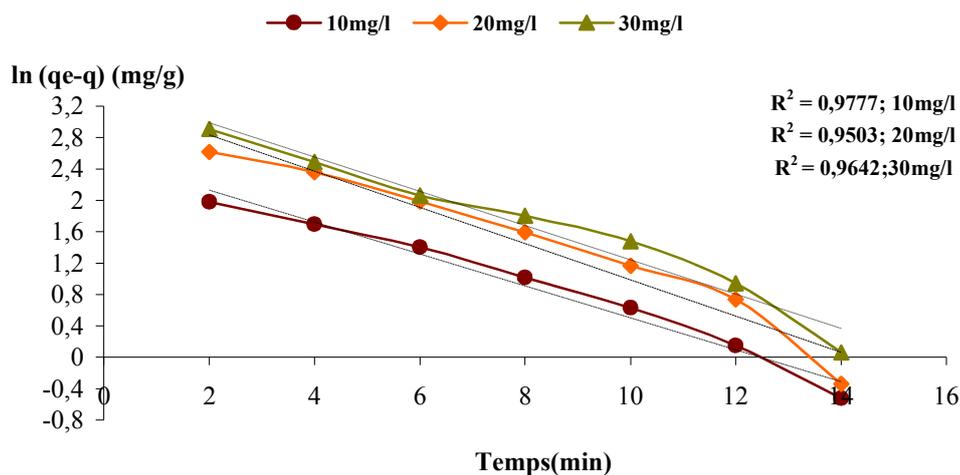
Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps  $t$ , nous devons obtenir une droite de pente  $-k_a$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_e$  [105].

Les coefficients de corrélation  $R^2 \geq 0,9$ , nous devons comparer également les valeurs de la

capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement et les valeurs expérimentales pour vérifier le modèle de Lagergren [106, 107].

L'application du modèle de Lagergren dans ce procédé se fait par l'application de l'équation III.10, sur les résultats de mesures issus de la cinétique d'adsorption des trois cations considérés de concentrations initiales : 10, 20 et 30 mg/L, dans les conditions expérimentales optimales.

En appliquant cette dernière sur les mesures expérimentales trouvées, nous pouvons tracer les droites présentées dans les figures III.46- 48.



**Figure III.46 :** Modèle Lagergren pour la cinétique d'adsorption du nickel  
*V d'agitation: 400 tr/min ; pH milieu: 4 – 4,4 ; T milieu: 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin : 80 μm ≤ Ø < 100 μm; M kaolin: 1 g.*

Les différentes équations de régression découlant de l'application de l'équation de Lagergren sur la cinétique d'adsorption des cations considérés sont présentées comme suit :

**Cas nickel**

Concentration initiale de 10mg/L :  $\ln(qe - q) = - 0,203t + 2,3316$

Concentration initiale de 20mg/L :  $\ln(qe - q) = - 0,2313t + 2,9574$

Concentration initiale de 30mg/L :  $\ln(qe - q) = - 0,2185t + 3,2249$

**Cas du manganèse**

Concentration initiale de 10mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,1776t + 2,4245$

Concentration initiale 20mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,1811t + 2,9466$

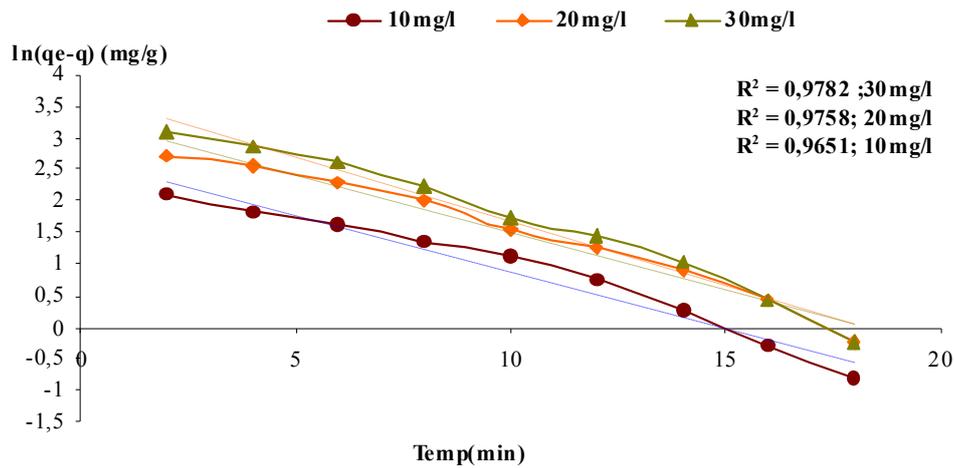
Concentration initiale de 30mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,2042t + 3,3232$

**cas du plomb**

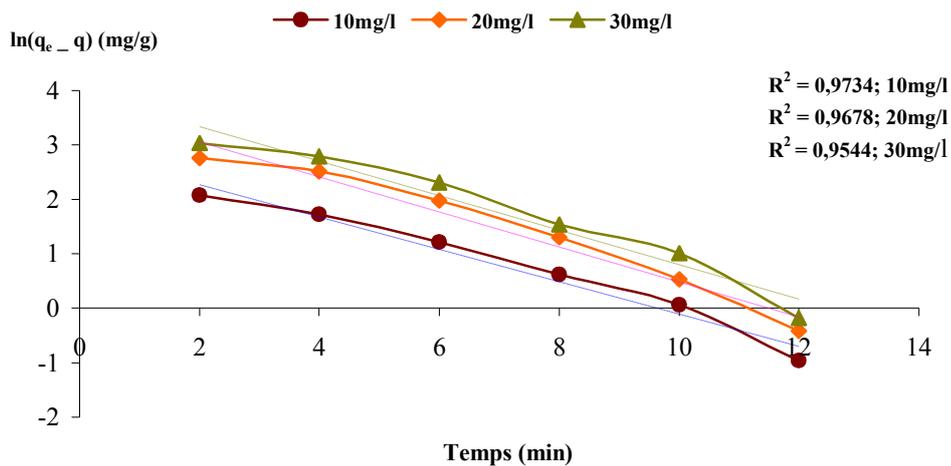
Concentration initiale de 10mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,2569t + 2,4356$

Concentration initiale de 20mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,3017t + 3,0465$

Concentration initiale de 30mg/L :  $\ln(qe - q) = -0,3166t + 3,3916$



**Figure III.47:** Modèle de Lagergren sur la cinétique d'adsorption du manganèse  
 $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \varnothing < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.



**Figure III.48:** Modèle de Lagergren sur la cinétique d'adsorption du plomb  
 $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \varnothing < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

L'allure des courbes présentées dans les figures III.45, 47 et 48 montrent clairement que l'équation de Lagergren est vérifiée pour la cinétique des trois cations métalliques considérés.

Les différents paramètres cinétiques de la sorption du nickel, du manganèse et du plomb en solution sur le kaolin sont rapportés dans le tableau III.7, 8 et 9.

Les résultats obtenus montrent que la régression dans les trois cas est supérieure à 95% et les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont voisines pour les trois solutions étudiées (voir tableau III.8, 9, 10).

**Tableau III.8 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren : cas du nickel**

$C_0$ (mg/L)	$K_{lag}$ $min^{-1}$	$q_e$ théorique (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	Régression %
10	0,203	10,29	9,62	97,77
20	0,231	19,24	17,87	97,03
30	0,218	25,15	24,14	96,42

**Tableau III.9 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren : cas du manganèse**

$C_0$ (mg/L)	$K_{lag}$ $min^{-1}$	$q_e$ théorique (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	Régression %
10	0.1776	11,29	9,42	96,51
20	0.1811	19,04	17,64	97,58
30	0.2042	27,74	25,32	97,82

**Tableau III.10 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren : cas du plomb**

$C_0$ (mg/L)	$K_{lag}$ $min^{-1}$	$q_e$ théorique (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	Régression %
10	0,2569	11,42	9,54	97,34
20	0,3017	21,04	18,16	96,78
30	0,3166	29.71	25,56	95,44

### 3.3.5.2 Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard [108], nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption.

L'équation du pseudo seconde ordre a été posée par Ho et la. [109] sous la forme:

$$\frac{dq}{dt} = k_b (q_e - q)^2 \quad (\text{III.11})$$

$q_e$  : quantité maximum d'ion adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q$  : quantité d'ion adsorbé au temps  $t$  (mg/g)

$t$  : temps d'adsorption

$k_b$  : constante de vitesse de sorption de pseudo seconde ordre ( $L.mole^{-1}.min^{-1}$ )

En l'intégrant et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons l'équation III.12

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_b q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.12})$$

La variation de  $t/q$  en fonction du temps, donne une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/k_b \cdot q_e^2)$

Le modèle de Blanchard sera vérifié seulement si les coefficients de corrélation  $R \geq 0,9$  % et les valeurs des capacités maximales théoriques et expérimentales proches [109-111].

L'application du modèle de Blanchard est réalisée sur les résultats issus de la cinétique d'adsorption des cations considérés de concentrations initiales : 10, 20 et 30 mg/L et dans les conditions opératoires optimales.

L'application de l'Equation III.12 à nos données expérimentales nous a permis de tracer les courbes présentées dans les figures III.49-51 et de calculer les valeurs des paramètres cinétiques pour chaque cation métallique.

Les équations des droites de régression, obtenues par l'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux sont:

#### **Cas nickel**

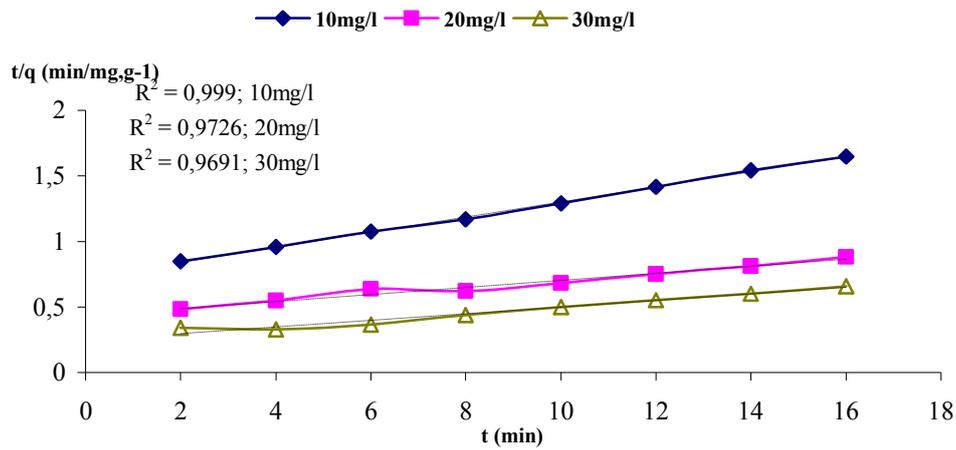
Concentration initiale de 10 mg/L :	$t/q = 0,0576t + 0,7236$
Concentration initiale de 20 mg/L :	$t/q = 0,0268t + 0,4348$
Concentration initiale de 30 mg/L :	$t/q = 0,025t + 0,248$

#### **Cas du manganèse**

Concentration initiale de 10 mg/L :	$t/q = 0,0484t + 1,0853$
Concentration initiale de 20 mg/L :	$t/q = 0,0185t + 0,6887$
Concentration initiale de 30 mg/L :	$t/q = 0,0132t + 0,4547$

#### **cas du plomb**

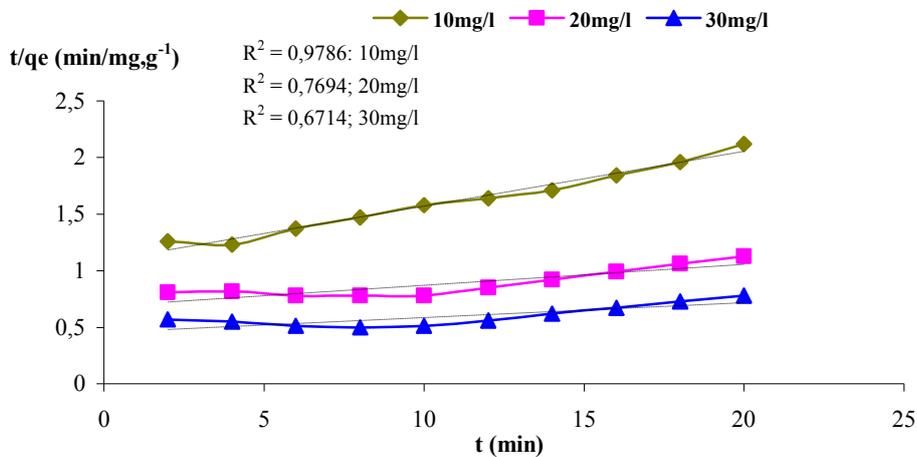
Concentration initiale de 10 mg/L :	$t/q = 0,0274t + 0,9511$
Concentration initiale de 20 mg/L :	$t/q = 0,0032t + 0,6361$
Concentration initiale de 30 mg/L :	$t/q = 0,013t + 0,3243$



**Figure III.49 :** Modèle de Blanchard pour l'adsorption du nickel

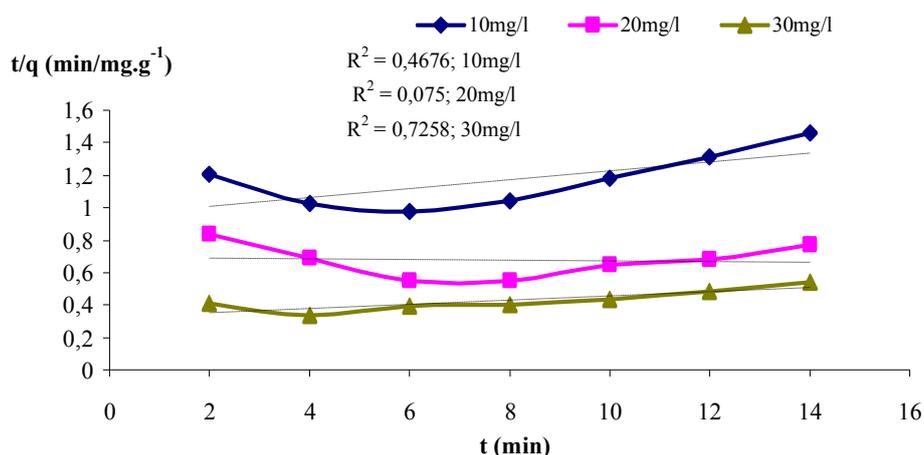
$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 $Granulométrie_{kaolin}$  :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

En comparant les équations de régressions obtenues (Fig. III.50, 51 et 52) une à une avec l'équation du modèle de Blanchard, nous calculons les différents paramètres cinétiques de ce modèle que nous illustrons dans les tableaux III.11, 12 et 13.



**Figure III.50:** Modèle de Blanchard pour l'adsorption du manganèse

$V_{d'agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 $Granulométrie_{kaolin}$  :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.



**Figure III.51:** Modèle de Blanchard pour l'adsorption du plomb  
*V* d'agitation: 400 tr/min ; *pH* milieu: 4 – 4,4 ; *T* milieu: 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin : 80 μm ≤ Ø < 100 μm ; *M* kaolin: 1 g.

**Tableau III.11 :** Paramètres cinétiques du modèle de Blanchard : cas du nickel

<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>K<sub>b</sub></b> (mg/g.min)	<b>Q<sub>e</sub> théorique</b> (mg/g)	<b>Q<sub>e</sub> expérimentale</b> (mg/g)	<b>Régression</b> %
<b>10</b>	4,58 x 10 <sup>-3</sup>	17,36	9,62	99,9
<b>20</b>	1,65 x 10 <sup>-3</sup>	37,31	17,89	97,26
<b>30</b>	2,52 x 10 <sup>-3</sup>	40	24,14	96,21

**Tableau III.12 :** Paramètres cinétiques de pseudo seconde ordre : cas du manganèse

<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>K<sub>b</sub></b> (mg/g.min)	<b>Q<sub>e</sub> théorique</b> (mg/g)	<b>Q<sub>e</sub> expérimentale</b> (mg/g)	<b>Régression</b> %
<b>10</b>	2,15 x 10 <sup>-3</sup>	20,66	9,42	97,86
<b>20</b>	4,9 x 10 <sup>-4</sup>	54,054	17,64	67,94
<b>30</b>	3,82 x 10 <sup>-4</sup>	75,75	25,32	67,14

**Tableau III.13 :** Paramètres cinétiques de pseudo seconde ordre : cas du plomb

<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>K<sub>b</sub></b> (mg/g.min)	<b>Q<sub>e</sub> théorique</b> (mg/g)	<b>Q<sub>e</sub> expérimentale</b> (mg/g)	<b>Régression</b> %
<b>10</b>	7,9 x 10 <sup>-4</sup>	36,49	9,54	46,76
<b>20</b>	16,09 x 10 <sup>-4</sup>	31,25	18,16	2,73
<b>30</b>	4,92 x 10 <sup>-4</sup>	79,15	25,56	72,58

Les paramètres cinétiques calculés à partir du modèle de Blanchard, donnent une bonne régression pour le cas de l'adsorption du nickel et le manganèse. Une moins bonne régression est obtenue dans le cas du plomb (Fig. III.51).

Les valeurs des quantités maximales théoriques calculées sont très loin des valeurs expérimentales dans les trois cas (voir tableaux III.11, 12 et 12).

De ces deux modèles (Lagergren et Blanchard), nous concluons que la cinétique d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin en milieu aqueux est du pseudo premier ordre.

### 3.3.6 Etapes limitantes du phénomène d'adsorption des ions métalliques

Dans le but d'identifier le processus de sorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin, nous avons choisi de déterminer les étapes limitantes de ce phénomène.

La sorption d'un soluté en phase liquide sur un sorbant est contrôlée par différentes étapes incluant des phénomènes de diffusion et des phases de fixation proprement dites. Les quatre étapes limitantes de la cinétique de sorption sont les suivantes :

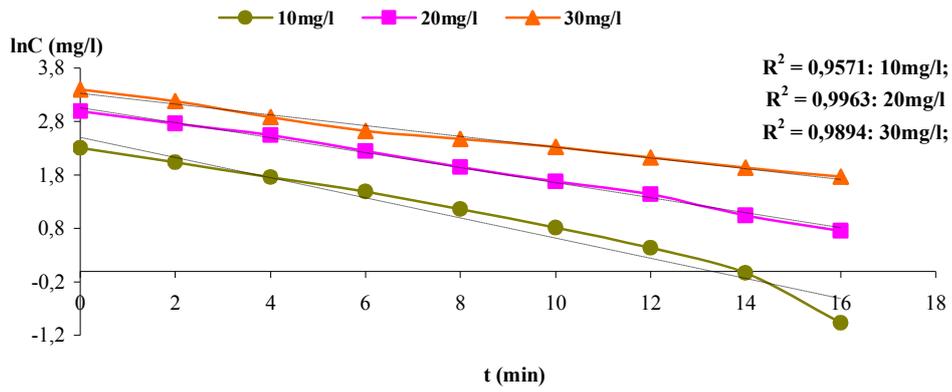
- diffusion de la molécule de soluté de la solution vers la couche limite
- transfert du composé de la couche limite (film) vers la surface du sorbant, cette étape est nommée diffusion du film ou transport externe.
- La couche limite est une phase stagnante entourant le kaolin. L'épaisseur de ce film externe dépend des conditions hydrodynamiques. En particulier, l'agitation réduit cette épaisseur et favorise le transfert à travers le film ;
- diffusion du soluté de la surface du solide vers l'intérieur des pores. Il s'agit de la diffusion intraparticulaire, qui comprend à la fois au transfert du soluté dans les pores (diffusion poreuse) et à la diffusion de ce soluté à la surface des pores (diffusion superficielle) ;
- fixation du soluté sur les sites du matériau sorbant.

#### 3.3.6.1 Transport externe

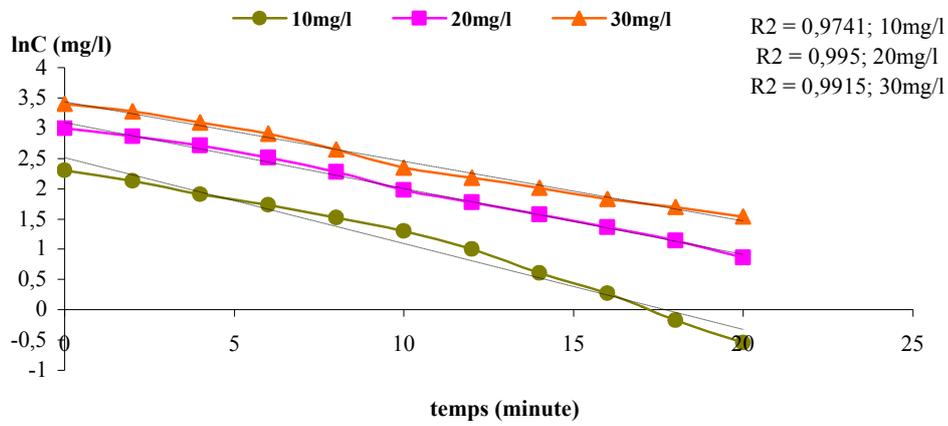
Lorsque le processus de l'adsorption est contrôlé par le transport externe (résistance due à la couche limite), le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps doit être linéaire [112].

Le tracé des droites issue de la fonction logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps  $\ln C = f(t)$ , nous a permis de conclure que le transport externe semble être une étape contrôlant la vitesse du processus globale de la sorption des ces trois cations en solution aqueuse sur le kaolin (Fig. III.52- 54).

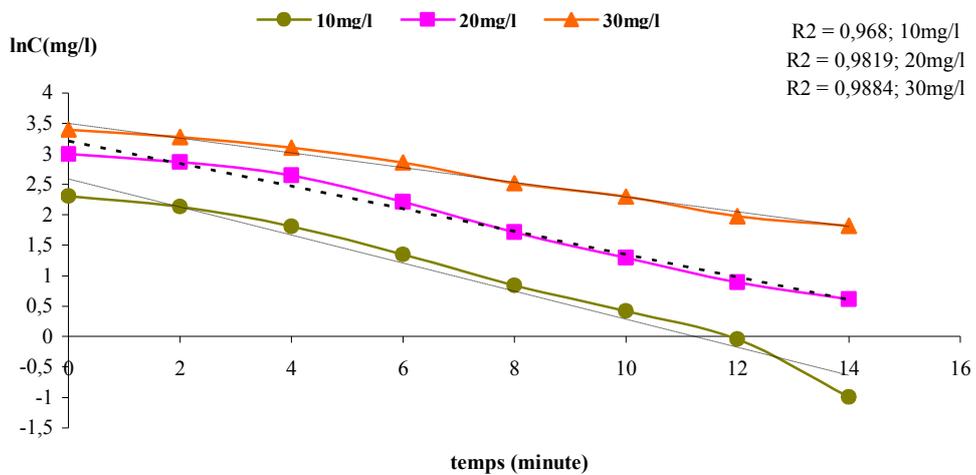
Ce phénomène est justifié par les résultats des essais réalisés, où nous constatons que les coefficients de corrélation pour les trois solutions choisies (10, 20 et 30 mg/L) et dans les conditions opératoires optimales ( $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min;  $\text{pH}_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4;  $T_{\text{milieu}}$ : 20°C; Granulométrie:  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$  ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g) sont supérieurs à 0,95 (tableau III.14).



*Figure III.52 : Variation du logarithme de la concentration résiduelle du nickel en fonction du temps.*



*Figure III.53 : Variation du logarithme de la concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps*



*Figure III.54 : Variation du logarithme de la concentration résiduelle du plomb en fonction du temps*

**Tableau III.14** : Coefficients de régression en fonction des concentrations initiales

C (mg/L)	10	20	30
R <sup>2</sup> nickel	0,9571	0,9963	0,9894
R <sup>2</sup> manganèse	0,9741	0,995	0,9915
R <sup>2</sup> plomb	0,968	0,9819	0,9884

### 3.3.6.2 Transport interne

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, la variation de la quantité sorbée en fonction de la racine carré du temps est linéaire [113]. De plus, cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

$$q = k_{d,int} \sqrt{t} \quad (III.13)$$

*q* : quantité d'ion sorbée au temps *t*

*t* : temps de contact mesuré en minutes

*k<sub>d,int</sub>* : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/m. min<sup>-1/2</sup>)

Comme illustrés dans la figure, les résultats expérimentaux de la phase cinétique de sorption peuvent être décrits par une relation linéaire avec des bons coefficients de corrélation.

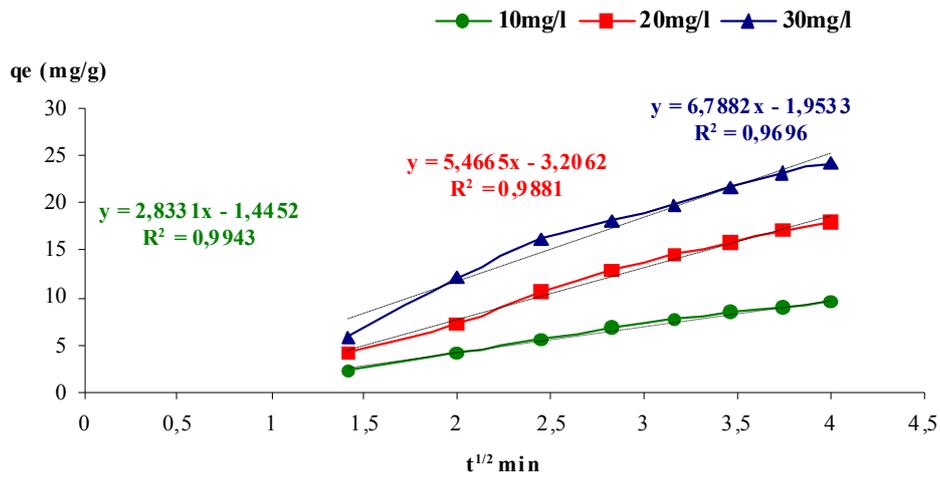
Dans le cas, où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [113-115].

La pente *k<sub>d</sub>* de la droite  $q = f(t^{1/2})$  est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante.

D'autre part, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de vitesse de sorption est indépendante [116- 118].

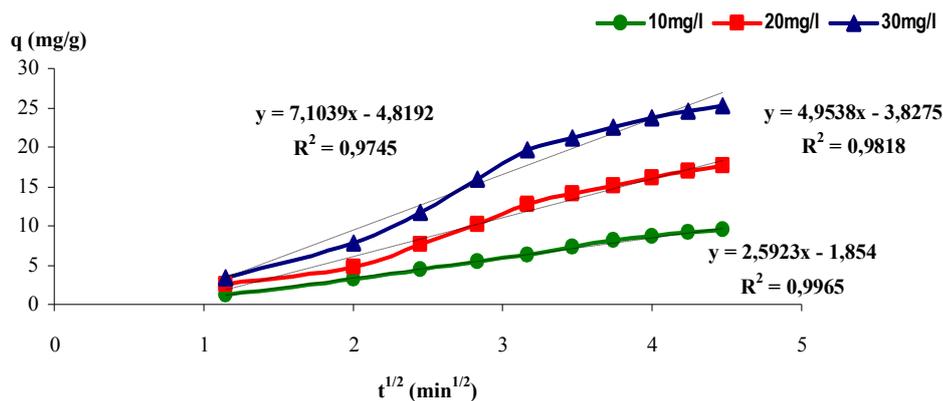
Dans notre cas, pour mieux interpréter la diffusion intraparticulaire des cations considérés dans le kaolin, nous appliquons l'équation III.13 à nos données expérimentales, en portant *q* en fonction de  $t^{1/2}$ .

Les solutions initiales traitées pour cette étape sont 10, 20 et 30 mg/L de chaque étudié. Les courbes réalisées sont représentées dans les figures III.55, 56 et 57.



**Figure III.55 :** Quantité de nickel adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour différentes solutions initiales

$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$ ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

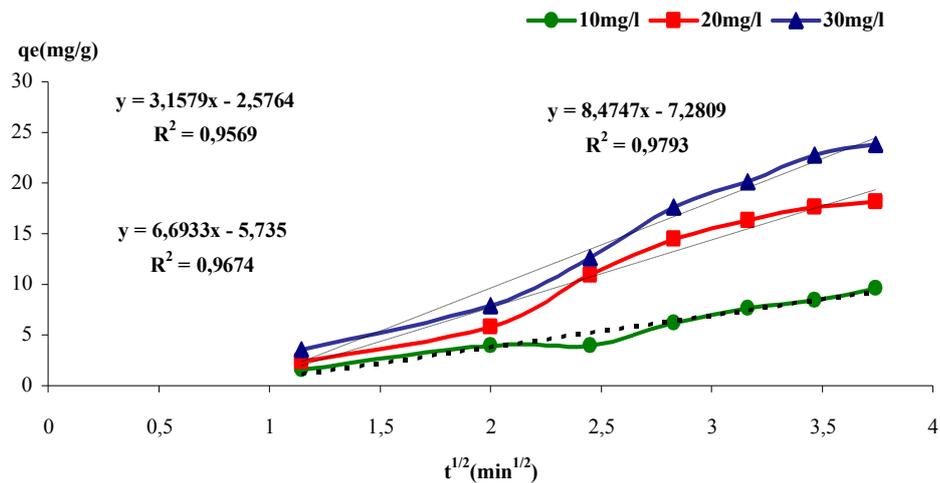


**Figure III.56 :** Quantité de manganèse adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour différentes solutions initiales,

$V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

Toutes ces droites expérimentales, tracées à partir de la fonction  $q = f(t^{1/2})$ , ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du nickel, du manganèse et plomb dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant leur cinétique de sorption. D'autres mécanismes seraient impliqués dans le processus.

Les paramètres Weber et Morris et les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau III.15, 16 et 17.



**Figure III.57:** Quantité de manganèse adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  pour différentes solutions initiales ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{milieu}$ : 20 °C ; Granulométrie :  $80 \mu m \leq \emptyset < 100 \mu m$  ;  $M_{kaolin}$ : 1 g.

**Tableau III.15 :** Paramètres de Weber et Morris et coefficients de régression pour différentes concentrations initiales : cas du nickel

$C_0$ (mg/L)	Ordonnée à l'origine	Régression %	Constante de diffusions (mg/g.min)
10	1,4452	0,9943	2,8331
20	3,2062	0,9881	5,4665
30	1,9533	0,9696	6,7882

**Tableau III.16 :** Paramètres de Weber et Morris et coefficients de régressions pour différentes concentrations initiales : cas du manganèse

$C_0$ (mg/L)	L'ordonnée à l'origine	Régression %	Constante de diffusions (mg/g.min)
10	1,854	0,9965	2,5923
20	3,8275	0,9818	4,9538
30	4,8192	0,9745	7,1039

**Tableau III.17.** Paramètres de Weber et Morris et les coefficients de régressions pour différentes concentrations initiales : cas du plomb

$C_0$ (mg/L)	Ordonnée à l'origine	Régression %	Constante de diffusions (mg/g.min)
<b>10</b>	2,5764	0,9569	3,1579
<b>20</b>	5,735	0,9674	6,6933
<b>30</b>	7,2809	0,9793	8,4747

### 3.3.7 Détermination des domaines limités par la diffusion

La diffusion d'un cation métallique de la solution vers l'adsorbant se fait en deux étapes [119-120]

- une étape rapide (diffusion externe)
- une étape lente (diffusion interne).

Ces deux étapes sont elles-mêmes divisées en deux zones [121, 122] :

- zone contrôlée par la réaction (zone réactionnelle)
- zone contrôlée par la diffusion (zone diffusionnelle)

Afin de déterminer ces différentes zones nous avons choisi comme exemple d'application, l'adsorption du nickel sur le kaolin en solution aqueuse.

#### 3.3.7.1 Diffusion externe

Connaissant l'ordre de la réaction, nous déterminons la constante cinétique pour chaque vitesse d'agitation, de la même manière que pour l'ordre ; on représente l'évolution de la constante apparente  $K_{app}$  en fonction de la vitesse d'agitation.

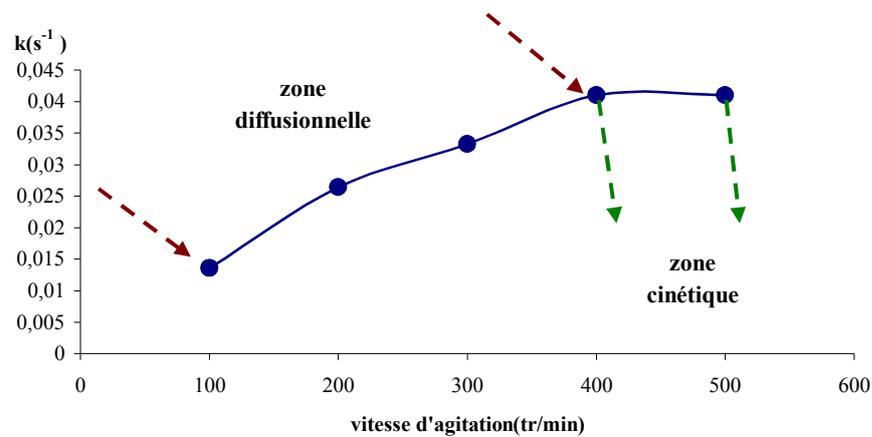
Sur cette figure (Fig. III.58), nous remarquons l'existence de deux droites de pentes différentes avec une intersection pour une vitesse de l'ordre de 400tr/min.

Cette figure met aussi en évidence l'existence de deux domaines : domaine de régime cinétique et domaine de régime diffusionnel.

##### 3.3.7.1.1 Domaine de régime cinétique

Nos résultats expérimentaux montrent que, lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à 400 tr/min, la constante cinétique apparente  $k_{app}$  est indépendante de la vitesse d'agitation. Le processus est alors contrôlé par la cinétique réactionnelle.

C'est le régime chimique qui permet d'atteindre la constante cinétique vraie. Nous obtenons ainsi la constante apparente  $k_{app}$  de l'ordre de  $0,0419 \text{ s}^{-1}$  (Fig. III.58).



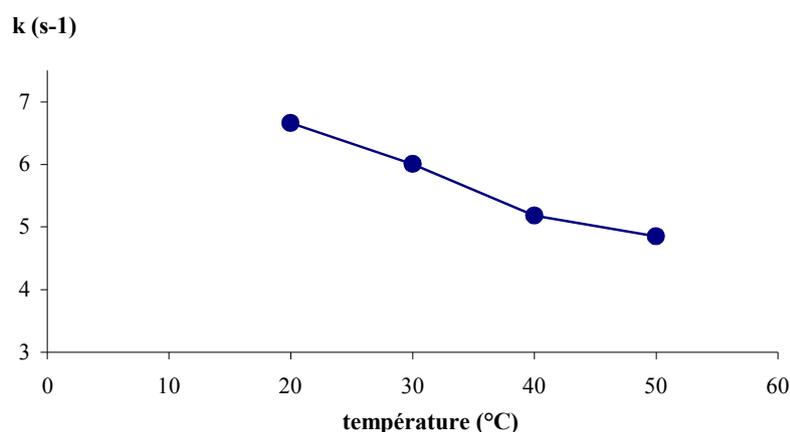
**Figure III.58 :** Constante de vitesse d'adsorption des ions métalliques en fonction de la vitesse d'agitation

### 3.3.7.1.2 Domaine de régime diffusionnel

Lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 400  $\text{tr/min}$ , la constante cinétique apparente ( $k_{app}$ ) varie en fonction de la vitesse d'agitation. Le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion externe qui est limitant. C'est le régime diffusionnel externe.

### 3.3.7.2 Diffusion interne

Pour déterminer la zone de limitation interne, la vitesse d'agitation dans la réaction est fixée à 400  $\text{tr/min}$  ce qui permet de s'affranchir des limitations diffusionnelles externes.



**Figure III.59 :** Constante de vitesse d'adsorption des ions métalliques en fonction de la température du milieu

Les seuls régimes possibles sont alors le régime cinétique et le régime de diffusion interne. Les manipulations sont des températures variant entre 20 à 50  $^{\circ}\text{C}$ .

Pour chaque température, nous déterminons la constante de vitesse  $k_{app}$  à partir de l'évolution de la fonction  $\ln (q_e - q)$  en fonction du temps.

La constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , dépendant de la température  $t$ , nous représentons alors l'évolution de  $k_{app}$  en fonction de  $t$ .

La figure III.60, montre que la droite de la fonction  $k_{app} = f(t)$  est différente dans deux domaines de température.

- pour les températures supérieures à 40°C, nous sommes en présence d'un régime diffusionnel lent.
- pour les températures inférieures à 40°C, cette zone correspond au domaine de limitation par la diffusion interne rapide.

Dans les deux zones diffusionnelles, nous remarquons que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la température, ce qui nous laisse prédire que le phénomène d'adsorption est exothermique.

### 3.3.8 Détermination de l'énergie d'activation du phénomène d'adsorption des ions métalliques

L'énergie d'activation est obtenue à partir de la courbe de la fonction linéaire  $\ln k = f(1/T)$  et elle est calculée à partir de la loi d'Arrhenius rapportée par E.D.Van Hullebusch et al. [123] qui est représentée par l'équation III.14.

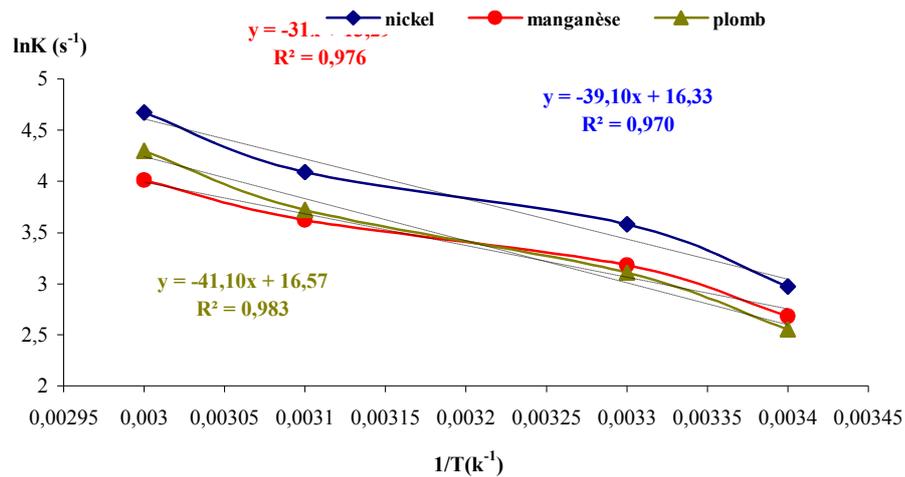
$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (\text{III.14})$$

La transformation de l'équation III.14 donne :

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{III.15})$$

De la pente de la droite :  $\ln k = f(1/T)$ , représentée par la Figure III.61, nous déterminons l'énergie d'activation pour chaque cation métallique.

Les résultats sont rapportés dans le tableau III.18. Les conditions opératoires effectuées dans cette étape sont :  $V_{agitation}$ : 400 tr/min; pH: 4-4,4;  $T_{milieu}$ : 20,30,40 et 50°C; Granulométrie:  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$ ;  $M_{kaolin}$ : 1 g



*Figure III.60 : Logarithme de la constante de vitesse d'adsorption des ions métalliques en fonction de 1/T*

**Tableau III.18 : Valeurs calculées des énergies d'activation des ions**

Cation métallique	Nickel	Manganèse	Plomb
Energie d'activation (Kj/mole)	32,53	27,79	34,11

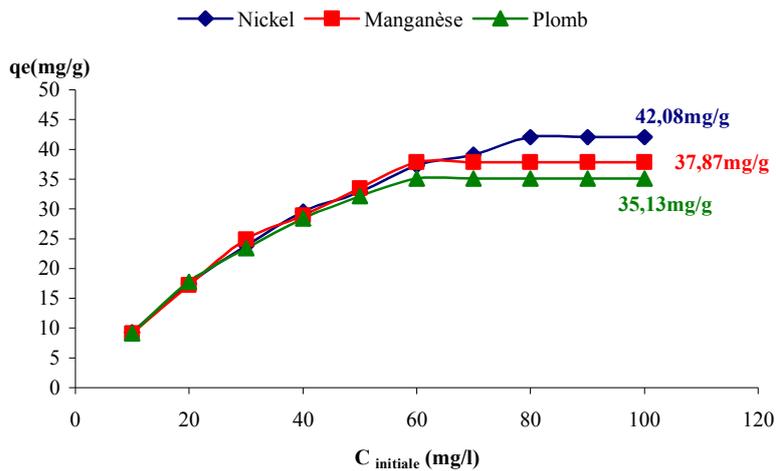
### 3.4 Étude thermodynamique

#### 3.4.1 Détermination de la constante thermodynamique (b) de l'équation de Langmuir première version à différentes températures

La détermination des constantes thermodynamiques du modèle de Langmuir première version à différentes températures passe par l'étude de l'effet de la concentration initiale pour chaque température. Les températures étudiées sont respectivement 20, 30 et 40 °C.

##### 3.4.1.1 Effet de la concentration initiale sur la vitesse d'adsorption à 30 et 40°C

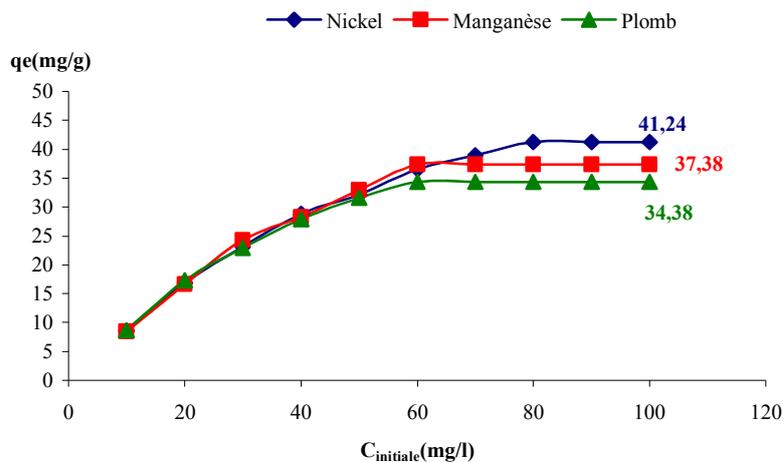
La sorption du nickel, du manganèse et du plomb par du kaolin sur des solutions à différentes concentrations initiales d'ions métalliques [10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L] dans les conditions optimales déjà précitées, nous permet de déterminer leurs quantités maximales adsorbées à l'équilibre (Fig. III.61, III.62). La méthode des restes est utilisée dans ce cas (éq.III.1).



**Figure III.61 :** Quantité d'ion métallique adsorbé à l'équilibre en fonction de la concentration initiale à 30°C

Rappelons que le tracé de la fonction  $q_e = f(C_e)$  à 20°C, a donné un palier à partir de 80 mg/L pour l'adsorption du nickel et à partir de 60 mg/L pour le manganèse et le plomb.

Les quantités enregistrées pour ces points sont 43,18 mg/g du nickel, 38,32 mg/g du manganèse et 35,69 mg/g du plomb (Fig.III.33).



**Figure III.62 :** Quantité d'ion métallique adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale à 40°C

Les résultats obtenus à 30 et 40°C, nous montrent que les paliers de saturation sont restés identiques. Seule la valeur de la quantité maximale d'ion adsorbé diminue en fonction de la température (Fig.III.61, III.62).

Les quantités maximales d'ions adsorbés et les concentrations résiduelles correspondantes à l'équilibre sont rapportées dans le tableau III. 19.

**Tableau III.19 :** Quantités maximales adsorbées et concentrations résiduelles du nickel, du manganèse et du plomb

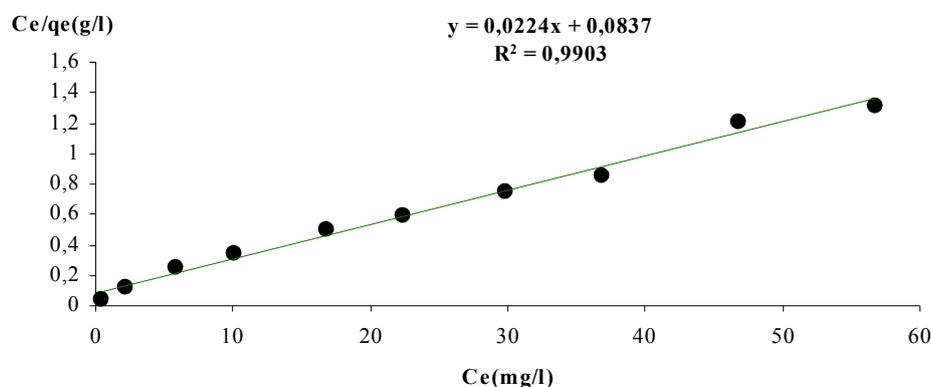
	<i>Nickel</i>		<i>Manganèse</i>		<i>Plomb</i>	
	<b>C équilibre (mg/L)</b>	<b>qe (mg/g)</b>	<b>C équilibre (mg/L)</b>	<b>qe (mg/g)</b>	<b>C équilibre (mg/L)</b>	<b>qe (mg/g)</b>
<b>20</b>	36,82	43,18	21,68	38,32	24,31	35,69
<b>30</b>	37,87	42,08	22,13	37,87	24,87	35,13
<b>40</b>	38,76	41,24	22,7	37,38	25,62	34,38

### 3.4.1.2 Modèle de Langmuir à 20, 30 et 40°C

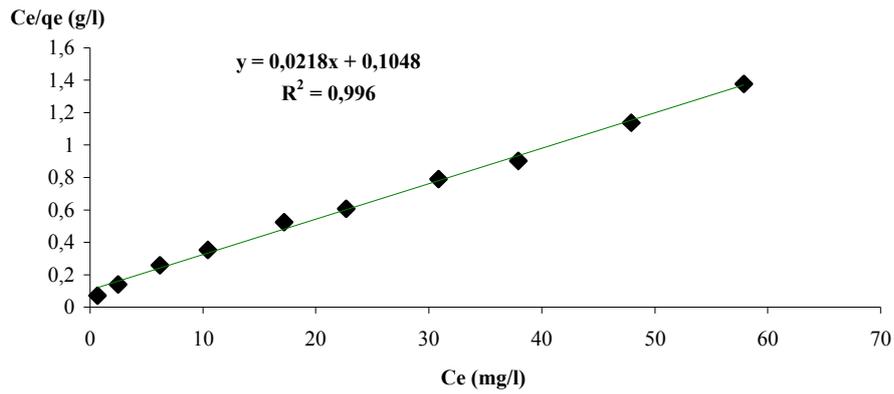
Le but de cette étape est non seulement d'étudier le comportement du modèle de Langmuir première version sur les données expérimentales, mais surtout pour déterminer les constantes thermodynamiques à l'équilibre et déduire le signe de l'enthalpie [124, 125].

#### 3.4.1.2.1 Adsorption du nickel

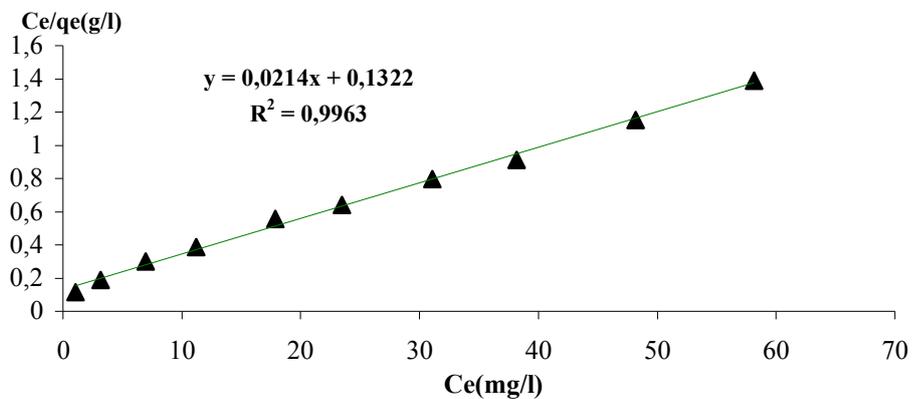
L'application du modèle de Langmuir version 1, sur les résultats de mesures réalisées pour l'adsorption du nickel sur le kaolin en milieu aqueux à différentes températures sont représentées respectivement dans les figures III.63, III.64 et III.65.



**Figure III.63 :** Modèle de Langmuir version 1 à 20°C, pour l'adsorption du nickel  
 $C_{\text{nickel}}$ : 30 mg/L  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \varnothing < 100 \mu\text{m}$



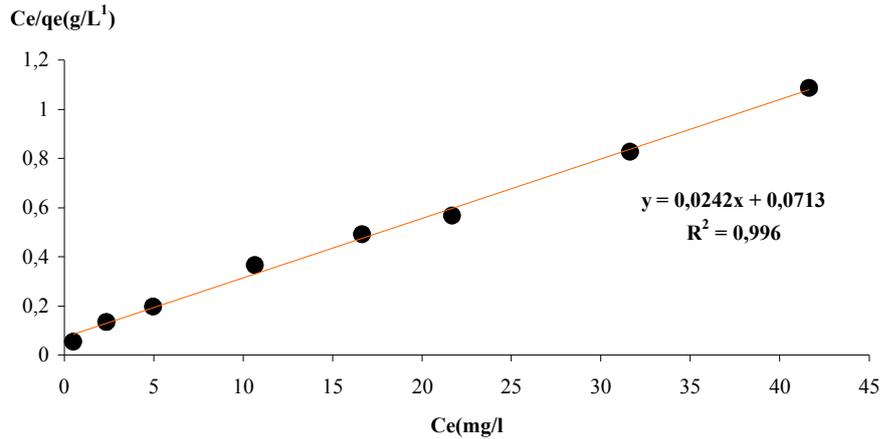
**Figure III.64 :** Modèle de Langmuir version 1 à 30°C, pour l'adsorption du nickel  
 $C_{\text{nickel}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{\text{milieu}}$ : 30 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$



**Figure III.65 :** Modèle de Langmuir version 1 à 40°C, pour l'adsorption du nickel  
 $C_{\text{nickel}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  $T_{\text{milieu}}$ : 40 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ;  
 Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$

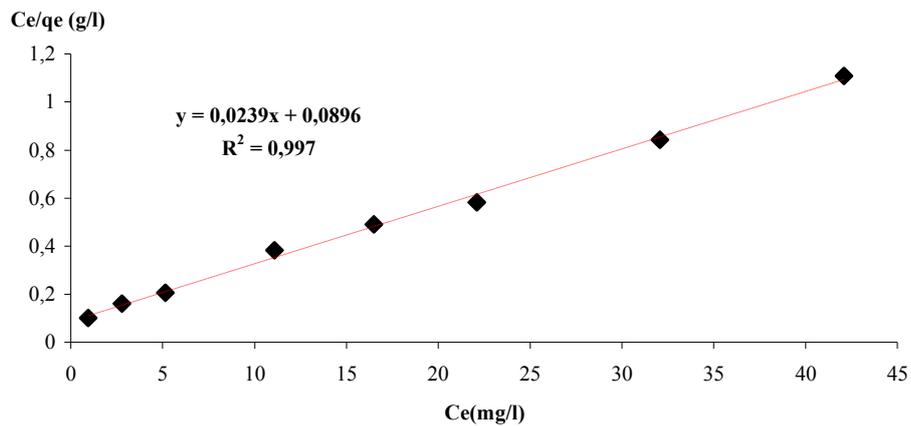
### 3.4.1.3 Adsorption du manganèse

Les figures III.66, III.67 et III.68, représentent les courbes obtenues dans l'application du modèle de Langmuir première version sur les données expérimentales réalisées lors de l'adsorption du manganèse.



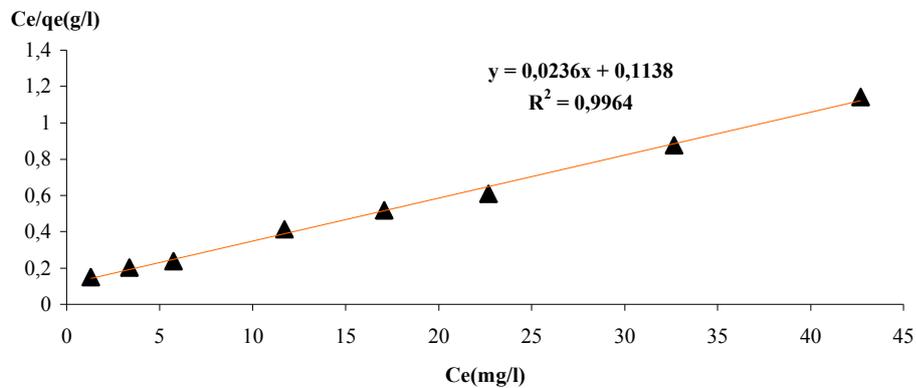
**Figure III.66 :** Modèle de Langmuir version 1 à 20°C, pour l'adsorption du manganèse

$C_{\text{manganèse}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $T_{\text{milieu}}$ : 20 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$



**Figure III.67 :** Modèle de Langmuir version 1, à 30°C pour l'adsorption du manganèse

$C_{\text{manganèse}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $T_{\text{milieu}}$ : 30 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$



**Figure III.68 :** Modèle de Langmuir version 1 à 40°C pour l'adsorption du manganèse

$C_{\text{manganèse}}$ : 30 mg/L ;  $V_{\text{agitation}}$ : 400 tr/min ;  $pH_{\text{milieu}}$ : 4 – 4,4 ;  
 $T_{\text{milieu}}$ : 40 °C ;  $M_{\text{kaolin}}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \emptyset < 100 \mu\text{m}$

### 3.4.1.4 Adsorption du plomb

L'application du modèle de Langmuir première version à nos données expérimentales sont représentées dans les figures III.69, III.70 et III.71.

Les conditions opératoires sont :  $C_{Mn}$ : 30 mg/L ;  $V_{agitation}$ : 400 tr/min ;  $pH_{milieu}$ : 4 – 4,4 ;

$T_{milieu}$ : 20, 30, 40 °C ;  $M_{kaolin}$ : 1 g ; Granulométrie kaolin :  $80 \mu m \leq \varnothing < 100 \mu m$

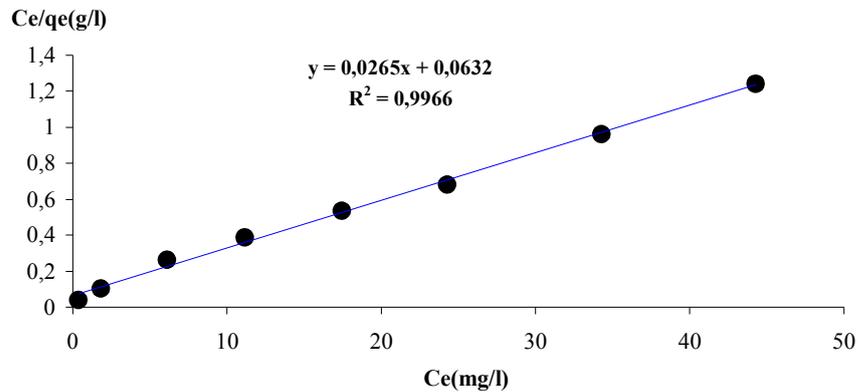


Figure III.69 : Modèle de Langmuir version 1 pour l'adsorption du plomb à 20°C

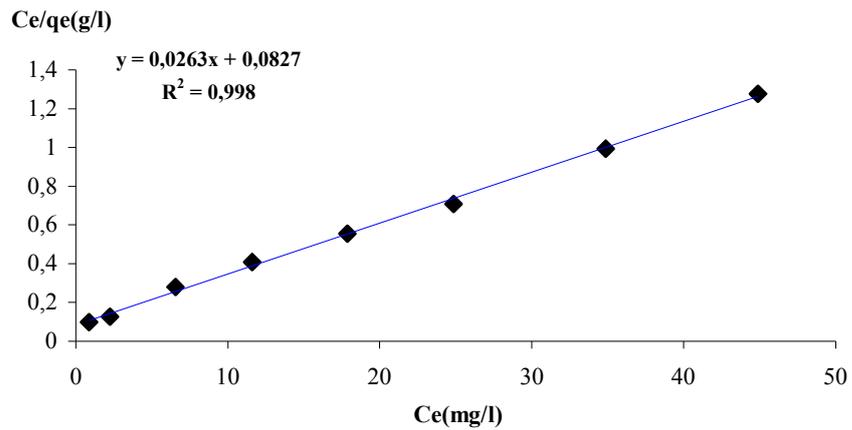
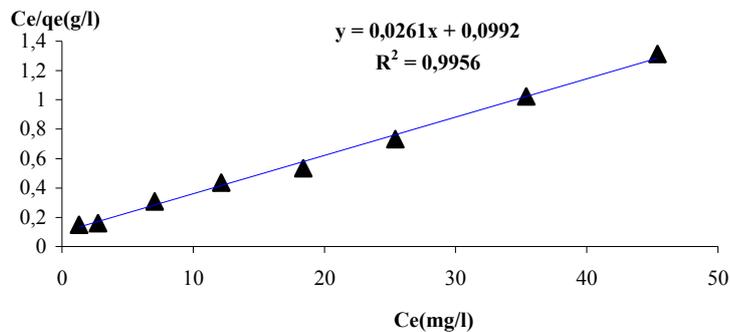


Figure III.70 : Modèle de Langmuir version 2 pour l'adsorption du plomb à 30°C



**Figure III.71 : Modèle de Langmuir version 1 pour l'adsorption du plomb à 40°C**

Les paramètres cinétiques issus de l'équation de Langmuir première version sur le nickel, le manganèse et le plomb sont rapportés dans les tableaux III.20, III.21 et III.22.

**Tableau III.20 : Modèle de Langmuir version 1, à 20, 30 et 40°C. Cas nickel**

Température (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )
20	44,44	0,9903	0,267
30	45,87	0.996	0,201
40	46,72	0.9963	0,161

**Tableau III.21 : Modèle de Langmuir version 1, à 20, 30 et 40°C. Cas du manganèse**

Température (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )
20	41,32	0.996	0,339
30	41,84	0.996	0,266
40	42,37	0.999	0,207

**Tableau III.22 : Modèle de Langmuir version 1, à 20, 30 et 40°C. Cas du plomb**

Température (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )
20	37,73	0.996	0,419
30	38,02	0.998	0,318
40	38,31	0.995	0,263

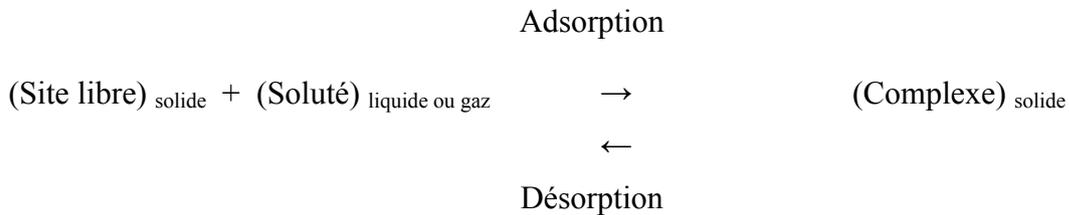
Des tableaux ci dessus, nous constatons que la régression est aussi meilleure à 30 et 40°C. La valeur de la quantité maximale adsorbée théorique des cations considérés est relativement proche de la capacité expérimentale (voir annexe 3).

La valeur de la constante thermodynamique de Langmuir ( $b$ ) pour les cations métalliques considérés est inversement proportionnelle à la température du milieu. Elle diminue à mesure que la température augmente. Ce résultat nous permet de conclure que l'adsorption suit un

processus exothermique [126-128].

### 3.4.2 Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption

La sorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard ( $K_0$ ) et par des constantes de vitesse d'adsorption  $k_{\text{ads}}$  et de désorption  $k_{\text{dés}}$ .

Dans notre cas , les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  et la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  de l'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin peuvent être liés au coefficient de distribution du corps dissous entre la phase pleine et le phase liquides ( $k_c$ ) par l'équation suivante [129, 130]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k_c \quad (\text{III.16})$$

Négative en début de réaction,  $\Delta G^0$  devient nulle quand l'équilibre est atteint. et  $\Delta G^0$  peut être alors exprimée par l'équation III.17.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (\text{III.17})$$

$R$  : constate des gaz parfaits

$T$  : température en kelvin

$K_c$  : coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution

D'où l'équation :

$$\ln k_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (\text{III.18})$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par l'équation III.19.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.19})$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^0$  de l'équation III.18 dans l'équation III.17, nous obtenons

l'équation suivante (éq. III.20) :

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{III.20})$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution  $k_c$  en fonction de l'inverse de la température ( $k_c = f(1/t)$ ), nous obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation III.20 et déterminer l'enthalpie.

L'entropie ( $\Delta S$ ) est calculée par l'équation III.21.

$$\Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (\text{III.21})$$

Les coefficients de distribution  $K_c$  sont largement utilisés dans la littérature afin de rendre compte d'un état d'équilibre d'une réaction de rétention donnée.

Ils ne sont pas des grandeurs thermodynamiques au sens strict puisqu'ils dépendent des conditions opératoires utilisées pour les déterminer (pH, vitesse d'agitation, force ionique, nature de l'électrolyte...) et sont parfois qualifiés à ce titre de grandeurs apparentes.

Néanmoins, faut-il assimiler pour autant un état stationnaire, défini lorsque par exemple les concentrations des espèces en solution n'évoluent plus en fonction du temps, à un état d'équilibre.

En d'autres termes ces coefficients de distribution bien que mesurés à l'état stationnaire, reflètent-ils un véritable équilibre chimique [131-33].

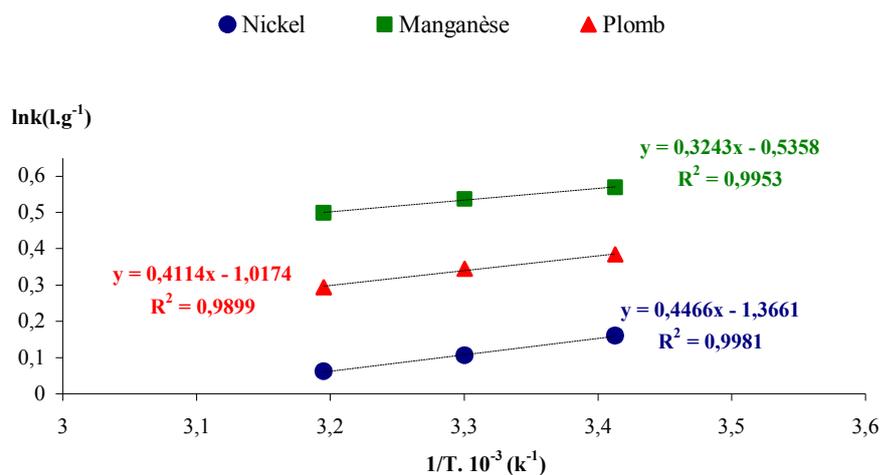
Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation ci-dessous [134- 135]:

$$k_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.22})$$

Les valeurs du coefficient de distribution  $k_c$  sont rapportées dans le tableau III.23 et Les droites de la fonction  $\ln k_d = f(1/T)$  sont représentées dans la figure III.72

**Tableau III.23** : Valeurs du coefficient de distribution en fonction de la température

	Nickel	Manganèse	Plomb
	$k_c (L.g^{-1})$		
<b>20</b>	1,172	1,767	1,468
<b>30</b>	1,111	1,711	1,412
<b>40</b>	1,063	1,64669604	1,341



**Figure III.72:** Evolution du logarithme du coefficient de distribution  $k_c$  en fonction de l'inverse de la température pour le nickel, le manganèse et le plomb

Pour que la relation (III.19) soit vérifiée, il faut que :  $-\Delta H / R =$  pente.

En remplaçant la pente de chaque droite par sa valeur nous obtenons la valeur de l'enthalpie  $\Delta H^0$ , et ensuite l'entropie  $\Delta S^0$ . La variation de l'énergie libre  $\Delta G^0$  est calculée directement par l'équation (III.15). Les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le tableau III.24- 26

De ces tableaux, nous constatons que la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures est inférieure à zéro ( $\Delta G^0 < 0$ ), ce qui prouve que le processus d'adsorption du nickel, du manganèse et du plomb sur le kaolin en solution aqueuse est spontané [136-138].

Les valeurs calculées des enthalpies montrent que ce procédé est exothermique [139- 141] (voir tableaux III.24- 26).

Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de kaolin durant l'adsorption de ces ions métalliques [142,143].

**Tableau III.24 :** Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du nickel à 20, 30 et 40 °C

Température (K)	293	303	313
<b>Nickel</b>			
$\Delta H^0$ (kJ/mole)	-63,290		
$\Delta G^0$ (kJ/mole)	-6,615	-4,526	-2,75
$\Delta S^0$ (kJ/mole)	-0,19342		

**Tableau III.25 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du manganèse à 20, 30 et 40 °C**

Température (k)	293	303	313
<b>Manganèse</b>			
$\Delta H^0$ (kj/mole)	-49,108		
$\Delta G^0$ (kj/mole)	-25,274	-24,651	-23,642
$\Delta S^0$ (kj/mole)	-0,08691		

**Tableau III.26 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb à 20, 30 et 40 °C**

Température (k)	293	303	313
<b>Plomb</b>			
$\Delta H^0$ (kj/mole)	-16,517		
$\Delta G^0$ (kj/mole)	-4,5176	-4,2029	-3,696
$\Delta S^0$ (kj/mole)	-0,04064		

### 3.5 Adsorption du mélange nickel-plomb à proportion égale sur le kaolin

Le travail présenté dans ce paragraphe a été conduit dans le même esprit que pour l'étude de l'adsorption du cation métallique seul sur le kaolin. L'objectif essentiel de ce travail est de déterminer, pour les mélanges nickel-plomb, la capacité d'adsorption du kaolin à 20°C.

#### 3.5.1 Etude cinétique et mesure du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique de l'adsorption du mélange binaire à proportion égale est réalisée à partir de plusieurs solutions de concentration 30 mg/L contenant du nickel et du plomb.

Les deux cations métalliques sont préparés à partir des nitrates du nickel et du plomb. Les concentrations des cations considérés dans chaque mélange sont à proportion égale pour toute l'étude.

Les conditions opératoires utilisées sont:

- Vitesse d'agitation: 400 tr/min
- pH du milieu: 4 – 4,4
- Température du milieu: 20 °C
- Masse du kaolin: 1 g
- Concentration initiale de la solution 30 mg/L, correspondant à 15 mg/L de chaque cation métallique
- le diamètre du grain du kaolin :  $80 \mu\text{m} \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$

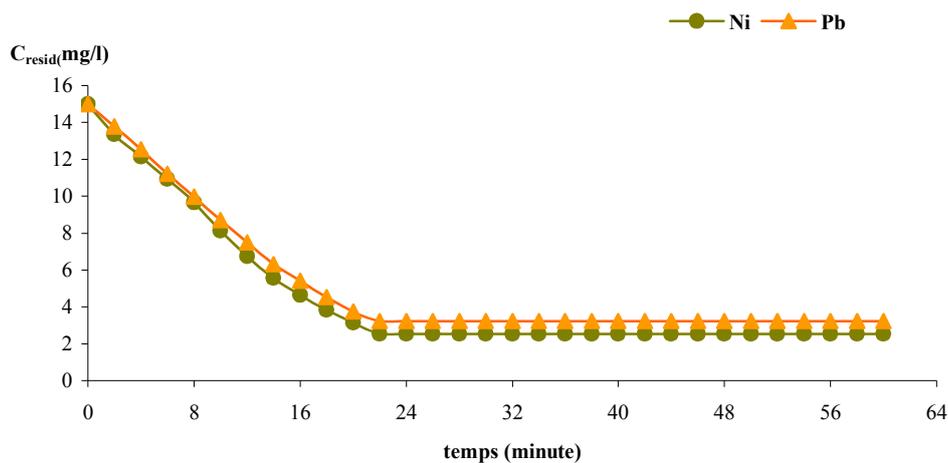
La cinétique d'adsorption du mélange binaire des solutions cationiques sur le kaolin est présentée dans les figures III.73.

Les essais réalisés montrent que le pseudo équilibre est atteint à 22 minutes pour les mélanges nickel-plomb (Fig. III.73). D'après les résultats des mesures réalisées, nous constatons que la fixation du nickel est plus importante dans le mélange.

Les concentrations résiduelles et les quantités maximales mesurées à l'équilibre dans ce procédé d'adsorption en mélange sont rapportées dans le tableau III. 27.

**Tableau III.27 :** Concentrations résiduelles à l'équilibre du mélange nickel-plomb

	Ni-Pb	
	Ni <sup>++</sup>	Pb <sup>++</sup>
C <sub>e</sub> (mg/L)	2,54	3,24
q <sub>e</sub> (mg/g)	12,46	11,76
t <sub>équilibre</sub> (min)	22	



**Figure III.73.** Concentrations résiduelles en fonction du temps pour le mélange nickel-plomb

### 3.5.2 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange binaire

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du nickel et du plomb dans le mélange binaire « nickel-plomb » par le kaolin de djebel Débagh /Guelma a été réalisé dans les conditions opératoires déjà citées (paragraphe 3.4.1) et pour des solutions synthétique de l'ordre de : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L.

Les résultats de mesure obtenus sont présentés dans les tableaux III.31.

D'après les tableaux III.30, nous constatons que les valeurs des quantités maximales adsorbées des éléments considérés par un gramme de kaolin en mélange sont inférieures à celles mesurées

en élément pur et l'adsorption du nickel dans le mélange binaire est la plus importante. Pour le plomb, son adsorption sur le kaolin en mélange est moyennement faible.

**Tableau III.28** : Valeurs des rayons atomiques et ioniques du nickel, du manganèse et du plomb [144]

Cation	Nickel	Plomb
Rayon atomique	0,124 nm	0,154 nm
Rayon ionique	0,069 nm	0,132 nm

**Tableau III.29** : Valeurs du coefficient de distribution  $k_c$  et quantités adsorbées des cations considérés seuls et en mélange

Solution cationique (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_c$ (l/g)
<b>Solution à un seul cation</b>		
<b>Nickel</b>	43,2	4,136
<b>Plomb</b>	35,69	3,658
<b><math>q_e</math> Mélange binaire « nickel et plomb »</b>		
<b>Nickel-Plomb</b>	36,23	1,0722
<b>Nickel</b>	$\geq 24,65$	2,381
<b>Plomb</b>	$\leq 11,58$	0,494

Les valeurs des coefficients de distribution  $k_c$  du soluté dans l'adsorbant et dans la solution montrent que pour la cinétique d'adsorption du nickel en mélange sur le kaolin  $k_c$  est supérieur à celui du plomb (tableau III.29).

Ce résultat peut être interprété par la différence des rayons atomique et ionique des ions métalliques considérés [145]. En effet, le nickel de rayons atomiques et ioniques plus petits que ceux du plomb, est mieux adsorbé que ce dernier à la surface du kaolin ( tableau III.28).

Pour d'autres auteurs [145], ce phénomène est dû probablement à la compétition entre les cations en présence dans la solution, ce qui diminue la quantité adsorbée de cation sur l'adsorbant et retarde l'équilibre thermodynamique de la solution [146- 147].

**Tableau III.30** : Concentrations résiduelles et quantités maximales adsorbées, à l'équilibre, pour les ions nickel et plomb, seuls et en mélange.

Concentration initiale du mélange (mg/L)								
10	20	30	40	50	60	70	80	90
Quantité maximale adsorbée du nickel dans le mélange (mg/g)								
4,66	8,94	12,46	14,39	17,18	21,02	24,65	25,74	26,38
Quantité maximale adsorbée du nickel seul (mg/g)								
9,62	17,87	24,14	29,85	34,16	37,62	40,14	43,18	43,18
Quantité maximale adsorbée du plomb dans le mélange (mg/g)								
4,14	8,14	11,76	12,76	13,67	12,29	11,58	10,46	9,88
Quantité maximale adsorbée du plomb seul (mg/g)								
9,63	18,16	23,56	28,84	32,55	35,69	35,69	35,69	35,69
Quantité maximale adsorbée du mélange nickel-plomb (mg/g)								
8,8	17,08	24,22	27,15	30,85	33,31	36,23	36,2	36,26
Concentration résiduelle à l'équilibre du mélange (mg/L)								
1,2	2,92	5,78	12,85	19,15	26,69	33,77	43,8	53,74

### 3.5.3 Isotherme d'adsorption du mélange nickel-plomb

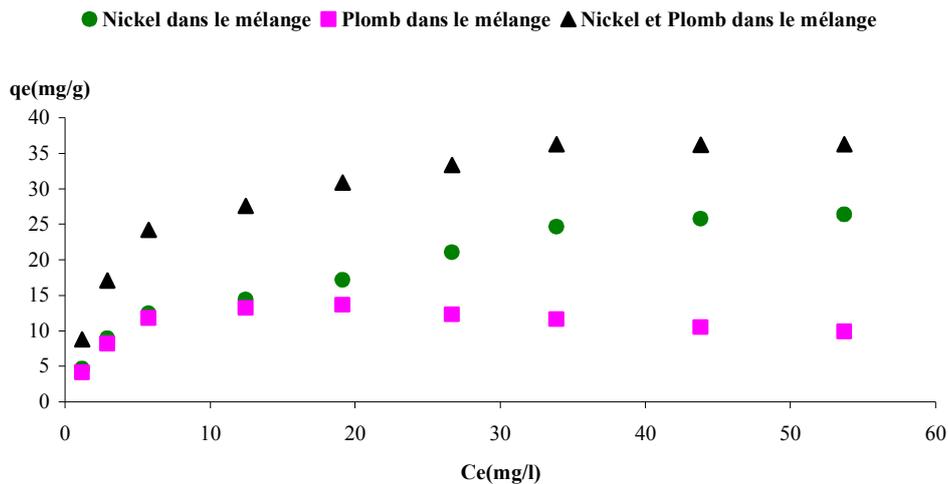
Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich rendent peu compte dans le cas des mélanges de solutés dans une solution aqueuse. Des modèles multi-constituants sont alors proposés.

La Figure III-74, représente respectivement les isothermes du nickel et du plomb dans le mélange nickel-plomb. Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires déjà citées dans le paragraphe précédent.

Sur cette figure, la quantité adsorbée cumulée ( $q_{eNi} + q_{eMn}$ ) est également rapportée en fonction de la concentration cumulée ( $C_{eNi} + C_{ePb}$ ). Les isothermes correspondantes ont des allures traditionnelles avec une meilleure adsorption pour le nickel dans le mélange (Fig. III.74).

Dans le mélange nickel-plomb, la quantité de plomb adsorbée est très inférieure à celle observée pour le plomb seul. L'isotherme passe d'abord par un maximum à très faible concentration, puis

diminue au fur et à mesure que la concentration augmente jusqu'à la saturation du kaolin.



*Figure III.74 : Isotherme d'adsorption du nickel et du plomb en mélange aqueux*

La diminution de la quantité de plomb adsorbée dans le mélange est due probablement à l'insertion rapide du nickel et surtout pour les grandes concentrations. En effet, aux plus fortes concentrations, la quantité de nickel adsorbée est environ deux fois et demi plus forte.

Ce phénomène n'est pas aussi marqué aux faibles concentrations, quand il y a assez de sites pour fixer une grande partie du nickel et du plomb (Fig.III.74).

L'adsorption sélective du nickel s'explique principalement par le fait que le nickel possède des rayons atomiques et ioniques inférieurs à ceux du plomb [144].

Il est intéressant de noter que des différences relativement faibles entre les quantités maximales adsorbées de plomb et de nickel seul en solution ne traduisent pas la très forte différence d'adsorption lorsqu'ils sont en compétition.

Les courbes présentées par des points sous forme de triangle (Fig.III.74) représentent la quantité totale des polluants adsorbée en fonction de la concentration totale à l'équilibre. Nous constatons réellement que pour ce mélange binaire la capacité d'adsorption ne dépasse pas celle de l'un ou l'autre des constituants purs [146- 147].

### 3.5.4 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire nickel-plomb

De nombreux modèles sont proposés pour représenter l'adsorption multi-constituants à l'équilibre, notamment les modèles de Langmuir généralisé, de Langmuir généralisé modifié et le modèle théorie de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T).

Chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono constituant et en

mélange binaire, nous avons choisi le modèle de Langmuir généralisé, modèle de Langmuir généralisé modifié et les modèles théorie de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T)

### 3.5.4.1 Modèle de Langmuir généralisé

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant : une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions Latérales. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs.

Le modèle de Langmuir généralisé est représenté sous la forme suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} b_i C_{e,i}}{1 + \sum_j b_j C_{e,j}} \quad (\text{III.24})$$

$q_{\max,i}$  : quantité d'adsorption maximale pour l'espèce  $i$  en produit pur (mg/g) ;

$b_i$  : constante de Langmuir de l'espèce  $i$  en produit pur ( $L \cdot mg^{-1}$ ) ;

$q_{ei}$  : quantité de l'espèce  $i$  adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;

$C_{ei}$  : quantité de l'espèce  $i$  en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

Pour des mélanges binaires, plusieurs auteurs [148-154] ont repris l'équation de Langmuir généralisée sous la forme:

$$q_{e,A} = q_{\max,A} \frac{b_A C_{e,A}}{1 + b_A C_{e,A} + b_B C_{e,B}} \quad (\text{III.25})$$

$$q_{e,B} = q_{\max,B} \frac{b_B C_{e,B}}{1 + b_A C_{e,A} + b_B C_{e,B}} \quad (\text{III.26})$$

$q_{\max A}$  : quantité d'adsorption maximale pour l'espèce  $A$  en produit pur (mg/g) ;

$b_A$  : constante de Langmuir de l'espèce  $A$  en produit pur ( $L \cdot mg^{-1}$ ) ;

$q_{eA}$  : quantité de l'espèce  $A$  adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;

$C_{eA}$  : quantité de l'espèce  $i$  en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

$q_{\max B}$  : quantité d'adsorption maximale pour l'espèce  $i$  en produit pur (mg/g) ;

$b_B$  : constante de Langmuir de l'espèce  $B$  en produit pur ( $L \cdot mg^{-1}$ ) ;

$q_{eB}$  : quantité de l'espèce  $B$  adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;

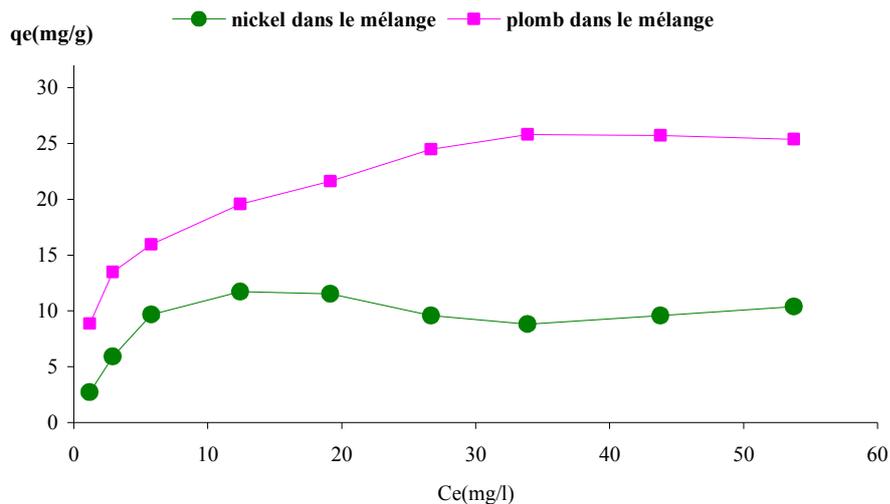
$C_{eB}$  : quantité de l'espèce  $B$  en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du nickel et du plomb seuls sur le kaolin sont rappelés dans le tableau III.31. L'application du modèle de Langmuir généralisé est

représentée par la figure III.75.

**Tableau III.31** : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption séparée du nickel et du plomb par le kaolin

Polluant	$b$ ( $L.mg^{-1}$ )	$q_{max}$ ( $mg/g$ )
Nickel	0,267	43,2
Plomb	0,419	35,69



**Figure III.75** : Modèle de Langmuir généralisé pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% nickel et 50% plomb »

La Figure III-75, montre que pour le mélange binaire nickel-plomb, à des proportions égales, le modèle de Langmuir généralisé exprime une inversion de sélectivité alors que les résultats expérimentaux montrent une affinité très marquée du nickel sur toute la gamme de concentrations.

L'adsorption dominante du nickel ne se retrouve plus dans le mélange où il est en défaut; dans ce cas, le modèle prédit l'inverse de l'expérience.

En effet, en binaire, d'après Suzuki [155], ce modèle donne des résultats satisfaisants si les capacités maximales des deux espèces sont sensiblement les mêmes :  $q_{max,1} = q_{max,2}$ .

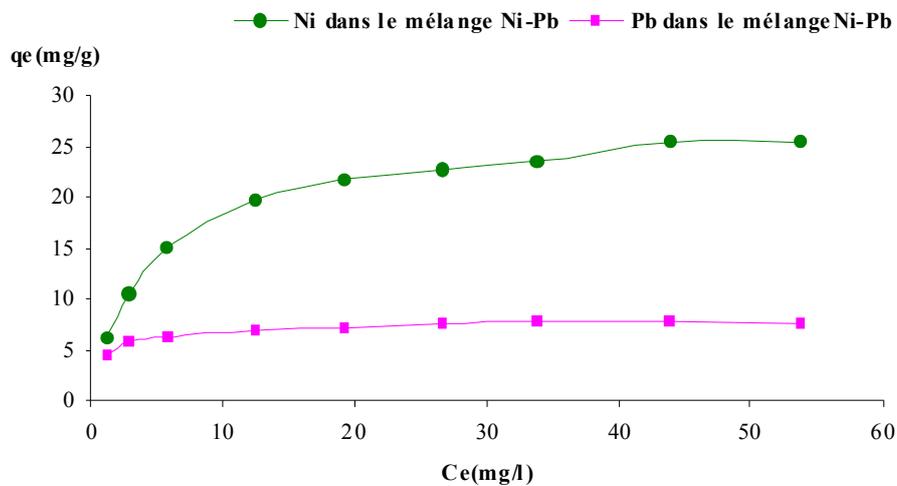
Pour le cas inverse, il est souvent rapporté que ce modèle ne concorde pas avec les résultats expérimentaux [156-160].

Dans ce contexte, une autre version a été proposée par Jam et al.[161]. Ces derniers considèrent que les équations précédentes ne sont vérifiées que pour des quantités maximales adsorbées identiques pour les deux ions. Ils suggèrent alors une autre forme d'équation de Langmuir généralisée qui englobe tous les mélanges binaires (équation Langmuir généralisée et modifiée).

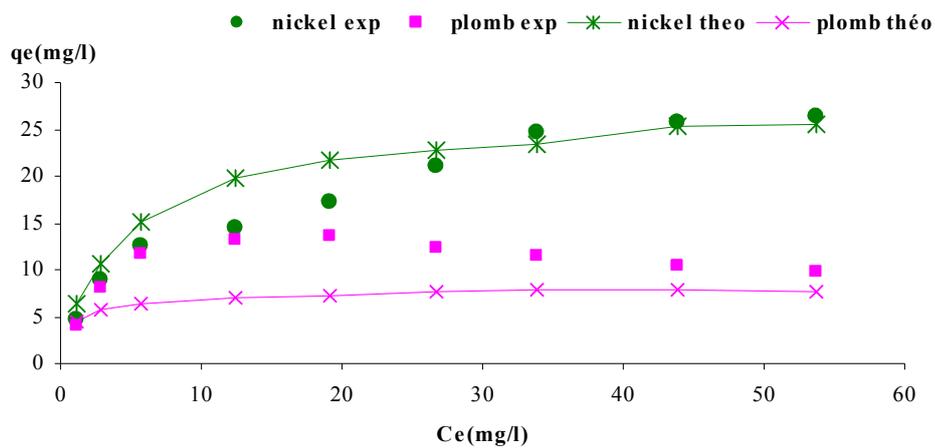
$$q_{e,1} = \frac{(q_{\max 1} - q_{\max 2})b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1}} + \frac{q_{\max 2} b_1 C_{e1}}{1 + b_1 C_{e1} + b_2 C_{e2}} \quad (\text{III.27})$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{\max 2} b_2 C_{e,2}}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_{e,2}} \quad (\text{III.28})$$

L'application du modèle de Langmuir généralisé et modifié (version 2) sur nos données expérimentales est représentée par la figure III 76.



**Figure III.76 :** Modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% nickel et 50% plomb »



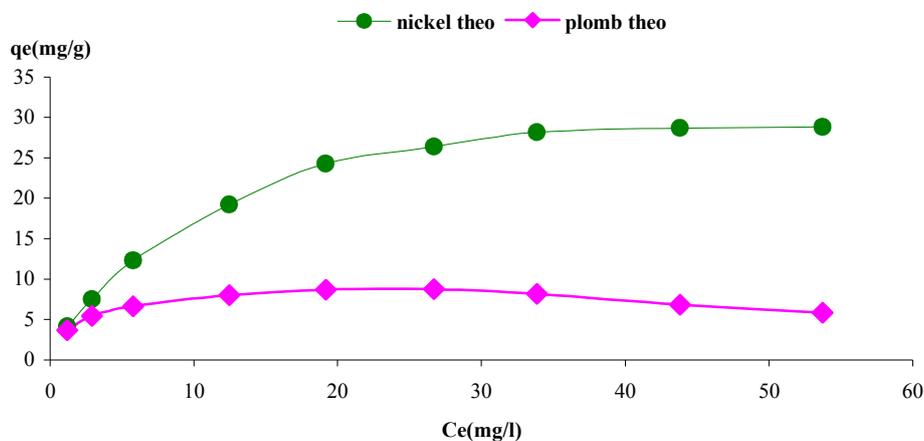
**Figure III.77 :** Isothermes expérimentales du Modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% nickel et 50% plomb »

La version modifiée du Langmuir généralisée donne de meilleurs résultats. Pour le nickel l'allure de la courbe est presque semblable à celle de l'expérimentale (Fig.III.76 et 77).

Par contre pour le plomb, la différence se situe au niveau des valeurs théoriques des concentrations résiduelles supérieures à 30mg/L, cela est due probablement à l'erreur dans les mesures des différents paramètres (Fig. III.76 et 77).

### 3.5.4.2 Théorie de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T.)

Cette théorie repose sur la thermodynamique de l'adsorption. Elle a été établie pour l'adsorption des mélanges gazeux puis étendue aux solutions aqueuses. Rappelons les hypothèses de cette théorie : les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée sont celles d'une phase liquide, la phase adsorbée se comporte comme une solution idéal [162].

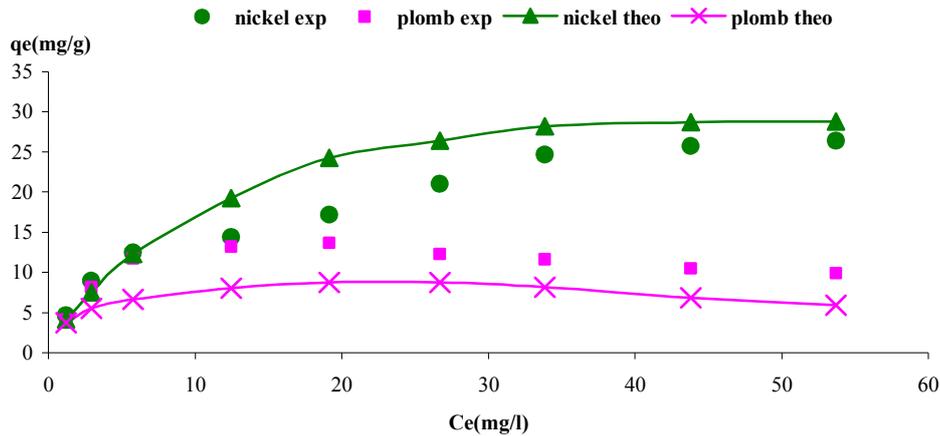


**Figure III.78** : Modèle de IAST pour le mélange nickel-plomb « 50% Nickel et 50% plomb »

Les résultats utilisés pour la détermination du tracé de l'isotherme de l'IAST sont ceux du modèle de Langmuir généralisé, modifié par Le Van Vermeulen [163] et exploité par d'autres auteurs [164]. Les paramètres utilisés sont ceux des produits purs. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.78 et III.79

Les fig. III.78 et III.79, montrent bien que ce modèle donne une représentation comparable à celle des modèles de Langmuir généralisé et modifié.

L'allure des courbes tracées présente fidèlement l'isotherme expérimentale d'adsorption des ions  $Ni^{++}$  et  $Pb^{++}$  en mélange binaire dans une solution aqueuse.



**Figure III.79 :** Isothermes expérimentales et Modèle ISAT pour le mélange binaire nickel-plomb « 50% nickel et 50% plomb »

### Conclusion :

Les résultats de cette étude montrent qu'il existe une compétition d'adsorption sur le kaolin, entre les ions  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$  contenus dans une solution aqueuse. Celle-ci est plus importante pour  $\text{Ni}^{++}$  : 24,65 mg/g contre 11,58 mg/g pour  $\text{Pb}^{++}$ . Parmi les modèles utilisés pour étudier la compétition d'adsorption des deux ions, celui de Langmuir généralisé et modifié, semble être le mieux adapté.

### 1.5 Conclusion

L'analyse physico-chimique du kaolin de djebel Débagh (Guelma), a permis de déterminer les éléments entrant dans sa composition, essentiellement la kaolinite et le quartz en plus de quelques oxydes métalliques en faible quantité ou à l'état de traces. L'analyse montre également que la structure du kaolin est désordonnée.

Le point de charge zéro (PZC) du kaolin, déterminé par des mesures de pH d'un mélange kaolin-eau bidistillée (0,5 g kaolin dans 10 mL d'eau bidistillée), est de 6,8.

Les temps de pseudo équilibre ion-solide, déterminés expérimentalement sont:

- 16 minutes pour le nickel
- 20 minutes pour le manganèse
- 14 minutes pour le plomb.

La capacité d'adsorption du kaolin calculée pour nos conditions opératoires varie d'un ion métallique à l'autre et décroît dans l'ordre:  $\text{Ni}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Pb}^{++}$ . Les quantités maximales d'ions adsorbés par gramme de solide sont respectivement 43,2mg/g, 38,23mg/g et 35,69mg/g.

Les isothermes d'adsorption des ions métalliques étudiés obéissent au modèle de Langmuir, indiquant : une homogénéité de la surface du kaolin, une équivalence énergétique entre les sites d'adsorption et un processus d'adsorption en monocouche des différents ions métalliques étudiés. Ce processus d'adsorption, contrôlé par le transport externe, est du pseudo premier ordre et présente un caractère exothermique.

Le domaine de diffusion des ions métalliques de la solution vers l'adsorbant est conditionné par deux zones : une zone de diffusion et zone contrôlée par la réaction.

L'étude de la compétition d'adsorption entre les ions  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$ , montre que le nickel est mieux adsorbé que le plomb à la surface du kaolin. Ce résultat pourrait être interprété comme une conséquence de la taille de l'ion métallique sur son adsorption. Celle-ci est d'autant plus grande que le rayon de l'ion métallique est petit.

## Références bibliographiques : Partie traitement des résultats

- [1] G.S.GUPTA, S.P.SHUKLA, G.PRASAD, V.N.SINGH, China clay as an adsorbent for dye house wastewaters. *Environ. Technol.* 13, 925–936, 1992.
- [2] B.K. NANDI, A. GOSWAMI, M.K. PURKAIT, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies , *Applied Clay Science*, 2008.
- [3] R.G.HARRIS, J.D.WELLS, B.B.JOHNSON, Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 180, 131–140, 2001.
- [4] C.HUANG, Y.L.YANG, Adsorption characteristics of Cu(II) on humus-kaolin complexes. *Water Res.* 29, 2455–2460, 1995.
- [5] E.I. UNUABONAH, K.O. ADEBOWALE, B.I. OLU-OWOLABI, L.Z. YANG, L.X. KONG, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies; *Hydrometallurgy* 93, 2008.
- [6] K.O.ADEBOWALE, E.UNUABONAH, BAMIDELE I. OLU-OWOLABI, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials B134*, 130–139, 2006.
- [7] P.CANIZARES, F.MARTINEZ, M.A.RODRIGO, C.JIMENEZ, C.SAEZ, J.LOBATO, Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters ; *Separation and Purification Technology* 60 , 155–161, 2008
- [8] Y. ZHENG, Z.L.YE, X-L. FANG, Y-H. LI, W.M.CAI: Production and characteristics of a biofloculant produced by *Bacillus* sp. F19, *Bioresource Technology* 99 , 7686–7691, 2008.
- [9] V.VIMONSES, S. LEI, J. BO, C. CHOW, W.K.S. CHRIS, Adsorption of Congo Red by Three Australian Kaolins, *Applied Clay Science*, 2008,
- [10] J.CHEN, A.ANANDARAJAH, H.INYANG, Pore fluid properties and compressibility of kaolinite. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 126, 798-807, 2000.
- [11] J.C.MIRANDA-TREVINO AND C.A. COLES , Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Appl. Clay Sci.* 23, 133-139, 2003.
- [12] R.A. SCHOONHEYDT, C.T. JOHNSTON, Surface and interface chemistry of clay minerals, in, bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Development in Clay science, vol.1*, Elsevier, The Netherlands, 87-113, 2006.
- [13] A.BOULMOKH, Y. BERREDJEM, K. GUERFI ET AEK. GHEID , *Journal de la Société Algérienne de Chimie*; vol 14, ( 1) , 155- 165, 2004.
- [14] X. DAUPLEY, Etude du potentiel de l'eau interstitielle d'une roche argileuse et de relations entre ses propriétés hydriques et mécaniques, Application aux argilites de Torcien de la région de Tournemire, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Géologie de l'Ingénieur, 2004.
- [15] H.G. MONTES, X. DAUPLAY, L. MARTINEZ, S. ESCO\_ER, ET D. ROUSSET , Structural modifications of callovo-oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions, *Applied Clay Sci.* 25, 187–194, 2004.
- [16] J.C. MIRANDA-TREVINO, C.A. COLES, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Appl. Clay Sci.* 23, 133-139, 2003.

- [17] D. Chicot, A. Pertuz, F. Roudet , J. Lesage , Indentation Vickers et Knoop, conversion des duretés, *Compte rendu du 16ième Congrès Français de Mécanique*, 2003.
- [18] Y. T. CHENG, C. M. CHENG, Relationship between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Applied Physics Letters* 73 (5), 614-616, 1998.
- [19] W. C. OLIVER ET G.M. PHARR, A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, *J. Mat. Research* 7, 1564-1583, 1992.
- [20] A. GATTO, Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on ceramic matrix composite tools, *J. mat. Proc. Techno.* 174 (1-3), 67-83, 2006.
- [21] J.D. MACKENZIE, The effects of impurities on the formation of mullite from kaolinite-type minerals, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 68 (3), 97-101, 1969.
- [22] A. RIBEIRO, G. PINTAUDE ET A. SINATORA, The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness, *Materials Research*, 7 (3), 483-491, 2004.
- [23] J.D. RUSSEL: Infrared spectroscopy of inorganic compounds, *Laboratory Methods in infrared Spectroscopy*. New York, 320, 1987.
- [24] S.SALVADOR , Pozzolanic Properties of flash-calcined kaolinite, a comparative study with soak-calcined products, *Cement and Concrete research*, vol. 25(1), 102-112,1995.
- [25] Z.LI, Z.DING, Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and concrete research*, vol. 33, 2003,
- [26] C.A LEON Y LEON, R.L RADORIC AND P.A.THRAWER, chemistry and physics of carbon 24, 213, 1994.
- [27] C. M.CASTILLA, M.V.L.ROMON, F.CARRASCO-MAIN, change in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *carbon* 38, 1998-2001, 2000,
- [28] J.SINGH, P.M.HUANG, U.T.HAMMER, W.WLIAW, Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury(II) by kaolinite under various pH conditions, *Clays Clay Miner.* 44, 1996.
- [29] D. BORAH, K. SENAPATI, Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite, *Fuel* 85 1929–1934, 2006.
- [29] D. BORAH, K. SENAPATI, Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite, *Fuel* 85 1929–1934, 2006.
- [30] M.S.CHIOU, H.Y. LI, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard*, 2002.
- [31] H. PARAB, S. JOSHI, N. SHENOY, A. LALI, U.S. SARMA, M. SUDERSANAN, Determination of kinetic and equilibrium of Co(II), Cr(III), and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem.* 41, 609–615, 2006.
- [32] V. K. GUPTAA, C.K. JAINB, I. ALIB, M. SHARMA, V.K. SAINI , Removal of cadmium and nickel from wastewater using , *Water Research* 37 , 4038–4044, 2003.
- [33] S. HASAN, M. AASHIM, B.S. GUPTA , Adsorption of Ni(SO<sub>4</sub>) on Malaysian rubber-wood ash, *Bioresource Technology* 72 ,153-158, 2000,
- [34] W. ZOU, RUNPING HAN, ZONGZHANG CHEN, ZHANG JINGHUA , JIE SHI , Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated

zeolite in batch mode ; *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects* 279 , 238–246, 2006.

[35] A. SAFA, O ZCAN, O. GOÖK, A. O. ZCAN, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite , *Journal of Hazardous Materials* 161, 499–509,2009.

[36] A.A. CAN, C.L. KHAN, Removal of manganese, cadmium and zinc by waste tea leaves, *Environ. Technol. Lett.* 10 (2), 1998.

[37] B. LATENA, Z. DALAMUN, Removal of manganese ions by adsorption onto coconut shell and dates nut carbons—A comparative study, *Indian J. Environ.* 633–651, 2005.

[38] X.S. WANG, J. HUANGA, H.Q. HU, J. WANG, Y.QIN , Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite; *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, 2007.

[39] M.M.FIGUEIRA, B.VOLESKY, V.S.T CIMINELLI, Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnology and Bioengineering* 57, 344–350, 1997.

[40] M. SEKAR, V. SAKTHI, S. J.RENGARAJ, *Colloid Interface Sci.* 279 307, 2004.

[41] M.ÖZACAR, I.A.S, ENGIL, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresour. Technol.* 96 791–795, 2005.

[42] D.P. TIWARI, D.K. SINGH, D.N. J. SAKSENA, *Environ. Eng.* 121, 479, 1995

[43] P.R. Puranik, K.M. Paknikar, *Biotechnol, Progr.* 15 , 228,1999.

[44] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, *Water Res.* 19 (7), 869, 1985.

[45] C.H.WENG, C.H.HUANG, IN, C.R.O'MELIA , *Proceedings of the 1990 Environmental Engineering, Speciality Conference, ASCE, New York*, 923–924, 1990.

[46] H.A. ELLIOT, C.P. HUANG, *Water Res.* 15, 849, 1981.

[47] S.A. DEANS, J.M .TOBIN, Uptake of chromium cations and anions by milled peat. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 151–156, 1999.

[48] ] S.KARABULUT, A. KARABAKAN, A. DENIZLI, Y. YURUM , Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology* 18, 177–184, 2000.

[49] S.SENTHILKUMAAR, S.BHARATHI, D.NITHYANANDHI, V.SUBBURAM, Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions, *Bioresource Technology* 75, 163–165, 2000.

[50] I. TWARDOWSKA, J. KYZIOL, T. GOLDRATH, Y. AVNIMELECH , Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. *Journal of Geochemical Exploration* 66, 387–405, 1999.

[51] M.M.FIGUEIRA, B.VOLESKY, V.S.T. CIMINELLI, Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnology and Bioengineering* 57, 344–350, 1997.

[52] S.HASAN, M.A HASHIM, B. SENGUPTA, Adsorption of Ni(SO<sub>4</sub>) on Malaysian rubber wood ash. *Bioresource Technology* 72, 153–158, 2000.

[53] G. ANNADURAI, R.S. JUANG, D.J. LAE: Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47 , 185–190, 2002.

[54] S.Y. QUEK, D.A.J. ISE, C.P.FORSTER, The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA.* 24, 251–256, 1998.

[55] R N. YONG AND T. W. SHEREMATA, Effect of chloride ions on adsorption of Cadmium from a landfill leachate. *Can. Geotech. Journal*, vol 28, 378-387, 1991.

- [56] M.F.BRIGATTI, C.LUGLI , L.POPPI, Kinetiss of heavy metal removal and recovery in sepiolite. *Applied clay Science*, vol 16, 45-57, 2000.
- [57] R N.YONG, B. P. WARKENTIN, Y. PHADUNGCHEWIT AND R.GALVEZ , Buffer capacity and lead retention in some clay materials, *Water Air Soil Pollut.*, vol 53, 53-67, 1990.
- [58] K.P YADAVA, B.S.TYAGI, V. SINGH , Removal of As (iii) from aqueous solution by adsorption on china clay. *J. Env. Tech. Lett.* 9, 1233-1244, 1988.
- [59] V.KGUPTA, D.MOHAN, AND S. SHARMA, Removal of Lead from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—A Sugar Industry Waste Material. *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1331–1343, 1998.
- [60] K.P.YADAVA, B.S. TYAGI, AND V.N. SINGH, Effect of Temperature on the Removal of Lead (II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite. *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 51, 47–60, 1991.
- [61] G.S.GUPTA, S.P. SHUKLA, G. PRASAD, AND V.N. SINGH, China Clay as an Adsorbent for Dye House Wastewaters, *Environ. Technol.* 13, 925–936, 1992.
- [62] M.P.ELIZALDE-GONZALEZ, J.MATTUSCH, W.D. EINICKE, R.WENNRICH, Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chem. Eng. J.*, 81, 187-195, 2001b.
- [63] E.LORENC-GRABOWSKA, G. GRYGLEWICZ, Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigments*, 74, 34-40, 2007.
- [64] D.GHOSH, K. G. BHATTACHARYYA, Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 20, 295-300, 2002.
- [65] D. SATAPATHY, G.S. NATARAJAN, Potassium bromate modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption, *Adsorption* 12, 147–154,2006.
- [66] A.S.OZCAN, A.OZCAN, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 39-46, 2004.
- [67] K.G. BHATTACHARYYA, S.S. GUPTA, Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption* 12, 185–204. 2006.
- [68] J.P. CHEN, S.WU, K.H. CHONG: Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon* 41 (10) , 1979–1986, 2003.
- [69] M. ERDEM, A. OZVERDI, Lead adsorption fromaqueous solution onto siderite, *Sep. Purif. Technol.* 42, 259–264, 2005.
- [70] O. GERCEL, H.F. GERCEL, Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chem. Eng. J.* 132 (1–3), 289–297, 2007.
- [71] V. CHANTAWONG, N.W. HARVEY, V.N. BASHKIN: Comparison of heavy metal adsorption by Thai kaolin and ballcay, *Water Air Soil Pollut.* 148, 111–125, 2003.
- [72] S.K. OUKI, M. KAVANNAGH, Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water Sci. Technol.* 39, 115–122,1999.
- [73] E.D.VAN HULLEBUSCH, A.PEERBOLTE, M.H.ZANDVOORT, P.N.L.LENS, Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludge: isotherms and sequential extraction, *Chemosphere* 58, 493–505. 2005.
- [74] H.PARAB, S.JOSHI, N.SHENOY, A.LALI, U.S.SARMA, M. SUDERSANAN, Determination of kinetic and equilibrium of Co(II), Cr(III), and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem.* 41, 609–615. 2006.

- [75] K.VIJAYARAGHAVAN, J.R.JEGAN, K.PALANIVELU, M.VELAN, Nickel recovery from aqueous solution using crab shell particles, *Adsorpt. Sci. Technol.* 23,303–311,2005.
- [76] C.NAMASIVAYAM, K.RANGANATHAN, Recycling of “waste” Fe(III)/Cr(III) hydroxide for the removal of nickel from wastewater, adsorption and equilibrium studies, *Waste Manage.* 14, 709–716, 1994.
- [77] V. CHANTAWONG, N.W. HARVEY, V.N. BASHKIN, Adsorption of lead nitrate on Thai kaolin and ballclay, *Asian J. Energy Environ.* 2 (1), 33–48, 2001.
- [78] S.S. GUPTA, K.G. BHATTACHARYYA, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* 87 46–58, 2008.
- [79] S.ZHU, H.HOU, Y.XUE, Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Appl. Clay Sci.* 40, 171–178, 2008.
- [80] S.K.OUKI, C.CHEESEMAN, R. PERRY, Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Technol.* 27 (6), 1108–1116, 1993.
- [81] K.O.ADEBOWALE, I.E.UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *J.Hazard. Mater.* 134 (1–3) 130–139, 2006.
- [82] M.ERDEM, A.OZVERDI, Lead adsorption from aqueous solution onto siderite, *Sep. Purif. Technol.* 42 (3), 259–264, 2005.
- [83] V.CHANTAWONG, N.W.HARVEY, V.N.BASHKIN, Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay, *Water Air Soil Poll.* 148 (1–4), 111–125, 2003.
- [84] V.BOONAMNUAYVITAYA, C.CHAIYA, W.TANTHAPANICHAKOON, S. JARUDILOKKUL, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Sep. Purif. Technol.* 35 (1) 11–22, 2004.
- [85] Y.S.AL-DEGS, M.I.EL-BARGHOUTH, A.A.ISSA, M.A.KHRAISHEH, G.M. WALKER, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents, equilibrium and kinetic studies, *Water Res.* 40 (14) 2645–2658, 2006.
- [86] K.P. YADAVA, B.S. TYAGI, V.N. SINGH, Effect of temperature on the removal of Pb(II) adsorption on china clay and wollastonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 51, 47–60, 1991.
- [87] P.W.ATKINS, *Physical Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, 777-782, 1986.
- [88] W.STUMM, J.J. MORGAN, *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, Wiley Interscience, New York, 1996.
- [89] N .DANESHVAR, D. SALARI, S A.BER, Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *J Hazardous Materl.* B94, 49–61, 2002.
- [90] B.K. NANDI, A. GOSWAMI, M.K PURKAIT, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin, Kinetic and equilibrium studies , 781039, Assam, India, *Applied Clay Science* 2008.
- [91] F. F. O ORUMWENSE, Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay, *J. Chem. Technol.* 35, 363–369, 1996.
- [92] O.YAVUZ, Y.ALTUNKAYNAK, F.GUZEL, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37, 948–952, 2003.

- [93] K.M.SPARK, J.D.WELLS, B.B JOHNSON, Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *European Journal of Soil Science* 46, 633–640, 1995.
- [94] Y.S. HO, G. MCKAY, Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol.* 20 , 795–817, 2002.
- [95] 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.
- [96] F. PERINAU, J. MOLINIER, K. FARAG, Adsorption de Colorants Ioniques sur des Fibres de Laine Carbonée, *Can. J. of Chem. Eng.*, 60, 377-383, 1982.
- [97] F.Y.SUN, J.L.CHEN, A.M.LI, F.Q.LIU, Q.X.ZHANG, Adsorption of phenol from aqueous solution by aminated hypercrosslinked polymers, *Adsorpt. Sci. Technol.* 23, 335–345, 2005.
- [98] S. VELI, B. PEKEY, Removal of copper from aqueous solutions by ion exchange resins, *Fresenius Environ. Bull.* 13 (2004) 244–250.
- [99] M. DOGAN AND M. ALKAN, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *J. Colloid Interf.Sci.*, 267 (1), 32–41, 2003.
- [100] F.A.ABU AL-RUB, M.KANDAH, N.AL-DABAYBEH, *Eng. Life. Sci.*, 2, 111–116, 2002
- [101] F. AL MARDINI , Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles , thèse de l'université de Poitiers France, 2008.
- [102] Z. AKSU, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochem.* 38, 89–99, 2002.
- [103] Y.ORHAN, H.BUYUKGUNOR, *Water Sci. Technol.* 28, 247, 1993.
- [104] S. LAGERGREN, B. K SVENSKA, V. HANDL, 24 as cited by Wasey et al., *Water Res.* 30 , 1143–1148, 1898, 1996.
- [105] E.L.COCHRANE, S.LU, S.W.GIBB, I.VILLAESCUSA, a comparison of lowcost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *J. Hazard. Mater.* 137 (1), 198–206, 2006.
- [106] R. AHMAD, SAWDUST: cost effective scavenger for the removal of chromium(III) ions from aqueous solutions, *Water Air Soil Pollut.* 163 (2005) 169–183.
- [107] A. AGRAWAL, K.K. SAHU, Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue; *Journal of Hazardous Materials B137* , 915–924, 2006.
- [108] G.BLANCHARD, M.MAUNAGE, M.MARTIN, Removal of heavy metal from water by means of naturel zéolite, *waterRes*18, 1501-1507, 1984.
- [109] Y.S. HO, G. MCKAY, Sorption of dyes and copper onto biosorbents, *Process Biochem.* 38 , 1047–1061, 2003.
- [110] Y. HO, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern. a comparison of linear and non-linear methods, *Water Research* 40 , 119–125, 2006.
- [111] D.D. DO: *Adsorption Analysis, Equilibrium and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
- [112] D.M.NEVSHIA, A.SANTIANES, V.MUNOZ, A.GUERRERO-RUIZI, Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons as adsorption and kinetic study. *Carbon* 37, 1065-1074, 1995.
- [113] J.R.WEBER, J.C.MORRIS, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31, 1963.

- [114] M.SARKARA, P.M.ACHARYA, B.BHATTACHARYA, Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 28-32, 2003.
- [115] V.C.SRIVASTAVA, M.M.SWAMY, D.MALLI, B.PRASAD, I.M. MISHRA, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [116] D.KARAGAG, Modelling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite, The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664, 2007.
- [117] E.N. EL QADA, S.J.ALLEN, G.M. WALLKER, Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes onto Steam-Activated Bituminous Coal, *Ind. Engineering Chemistry Research*, 46, 4764-4771, 2007.
- [118] B.H.HAMEED, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, doi. 10, 1016, 2007.
- [119] C.LIU , P.M.HUANG, Kinetics of phosphate adsorption on iron oxides formed under influence of citrate. *Soil Sci.* 80, 445–454, 2000.
- [120] F.QIN, B.WEN, X.SHAN, Y.XIE, T.LIU, S.ZHANG, S.KHAN, Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environ. Pollut.* 144, 669–680, 2006.
- [121] J.P. CHEN, S.WU, K.-H. CHONG, Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon* 41 (10), 1979–1986, 2003.
- [122] E.LORENC-GRABOWSKA, G.GRYGLEWICZ, Adsorption characteristics of congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.* 74, 34–40, 2007.
- [123] E.D. VAN HULLEBUSCH, A. PEERBOLTE, M.H. ZANDVOORT, P.N.L. LENS , Sorption du cobalt et du nickel sur le cambouis granulaire anaérobie, isothermes et séquentiel extraction, *Chemosphere* 58 493 –505 , 2005.
- [124] T. SISMANOGLU, S. PURA , Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 180 ,1–6, 2001.
- [125] Z. AKSU , Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochem.* 38 , 89–99, 2002.
- [126] S.D.FAUST, O.M.ALY, Adsorption Processes for Water Treatment, Butterworth Publishers, Boston, 1987.
- [127] F.Q. LIU, J.L. CHEN, A.M. LI, Z.H. FEI, J.J. GE, Q.X. ZHANG, Equilibrium adsorption of single component and binary mixtures of aromatic compounds onto a polyfunctional hypercrosslinked polymeric adsorbent, *Adsorpt. Sci. Technol.* 22, 3–24, 2004.
- [128] X.S.WANG, Y. QIN, Z.F. LI, Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran: kinetics and equilibrium studies, *Sep. Sci. Technol.* 41 ,747–756, 2006.
- [129] K.S. VIJAY AND N.T. PERM, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*,69 , 376–382, 1997.
- [130] B.K. NANDI, A. GOSWAMI, M.K PURKAIT , Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies , *Applied Clay Science* , 2008.
- [131] E.I. UNUABONAH, K.O.ADEBOWALE, B.I.OLU-OWOLABI, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay; *Journal of Hazardous Materials* 144, 386–395, 2007.

- [132] E.I.UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, K.O.ADEBOWALE, A.E.OFOMAJA: Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 292, 202–211, 2007b.
- [133] D. GHOSH, K. BHATTACHARYYA, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 , 295–300, 2002.
- [134] ARCHANA AGRAWAL , K.K. SAHU , Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue, *J. of Hazardous Materials B137*, 915–924, 2006.
- [135] M.ALKAN, Ö. DEMIRBAŞ, M.DOĞAN, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 101, 388–396, 2007.
- [136] S. TUNALI, T. AKAR, *J. Hazard. Mater. B131* ,137, 2006
- [137] E. EREN, B. AFSIN, Y. ONAL, Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite; *Journal of Hazardous Materials* 161 , 677–685, 2009.
- [138] S. P. DUBEY, K. GOPAL, Application of natural adsorbent from silver impregnated *Arachis hypogaea* based thereon in the processes of hexavalent chromium for the purification of water, *Journal of Hazardous Materials* 164 () 968–975,2009.
- [139] A.SARÝ, M. TUZEN, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass; *Journal of Hazardous Materials* 164 , 1004–1011, 2009
- [140] M. KARAA, H. YUZERA, E. SABAH, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.* 37, 224–232, 2003.
- [141] Y. YU, Y.Y. ZHUANG, Z.H. WANG: Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *J. Colloid Interf. Sci.* 242 , 288–293,2001.
- [142] K. ADA, A. E. SEMA TAN, E.YALCIN, Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO .ne powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies; *Journal of Hazardous Materials* 165 , 637–644,2009.
- [143] M. ALKAN, Ö. DEMIRBAS, M. DOĞGAN, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 388–396.
- [144] I. M.RICHARD, *Principle of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1996.
- [145] A.Y. DURSUN, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal* 28 ,187–195, 2006.
- [146] S.M. DAL BOSCO, R.S. JIMENEZ, C. VIGNADO, J. FONTANA, B. GERALDO, F.C.A. FIGUEIREDO, D. MANDELLI, W.A. CARVALHO, Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, *Adsorption* 12 , 133–146, 2006.
- [147] K. VIJAYARAGHAVAN, K. PALANIVELU, M. VELAN, Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology* 97, 1411–1419, 2006.
- [148] GM. SCHWAB, *Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen. Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften. Vol. 7.* Berlin, Springer, 276-341,1928.
- [149] JAV. BUTLER, C. OCKRENT, Studies in electrocapillarity. III. *J Phys Chem.*, 34, 2841-2859, 1930.

- [150] EC. MARKHAM, AF. BENTON, The adsorption of gas mixtures by silica. *J Am Chem Soc.* 53, 497-506, 1931.
- [151] DM. YOUNG, AD. CROWELL, The Adsorption of Gas Mixtures. Washington, DC: Butterworths, Inc., 373-377, 1962.
- [152] Z. AKSU, U. ACIKEL, E. KABASAKAL, S. TEZER, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge, *Water Research* 36, 3063–3073, 2002.
- [153] S. CAY, A. UYANIK, A. OZASIK, Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology* 38, 273–280, 2004.
- [154] R. SENTHILKUMAR, K. VIJAYARAGHAVAN, M. THILAKAVATHI, P.V.R. IYER, M. VELAN: Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution, *Biochemical Engineering Journal* 33, 211–216, 2007.
- [155] M.SUZUKI, Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company, 1991.
- [156] MD. LEVAN, T.VERMEULEN, Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *J Phys Chem.* 85, 3247-3250, 1981.
- [157] E.F. COVELO, F.A. VEGA, M.L. ANDRADE: Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components, *J. Hazard. Mater.* 140, 308–315, 2007.
- [158] C. QUINTELAS, T. TAVARES Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Biotechnol. Lett.* 231349–1353, 2001.
- [159] K.H.H.CHOY, J.F.PORTER, G.MCKAY, Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir*, 20, 9646- 9656, 2004.
- [160] C.FAUR, H.MÉTIVIER-PIGNON , P.LE CLOIREC , Multicomponent adsorption of pesticide onto activated carbon fibers, *Journal of Adsorption*, 11, 479-490, 2005.
- [161] JS. JAIN, VL.SNOEYINK, Adsorption from bisolute systems on active carbon. *J WPCF*, 45(12), 2463-2479, 1973.
- [162] M. BAUDU, P. LE CLOIRES, G. MARTIN , Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques en solution aqueuse, *Chem. Eng. J.*, 41, 81-89 , 1989.
- [163] M.D. LeVan, T.Vermeulen, Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *J Phys Chem.*;85:3247-3250, 1981.
- [164] D. FREY, A.E.RODRIGUES , Explicit calculation of multicomponent equilibria for ideal adsorbed solutions. *AIChE J.*; 40(1) , 182-186,1994.

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce doctorat était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du nickel, manganèse et plomb seul et en mélange binaire 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 des éléments à dépolluer, sur le procédé d'adsorption en mono et en mélange binaire, ainsi que du kaolin.

Les différents moyens d'investigations employées dans ce travail sont la fluorescence x, la spectroscopie d'infrarouge, le microscope électronique à balayage, la diffraction x et analyse thermique différentielle.

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 réalisé 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. La spectroscopie d'infrarouge et le microscope électronique à balayage ont montré aussi que sa structure est désordonnée et n'est pas cristallisée.

Ce résultat a été aussi conclu lors des investigations par les analyses thermiques différentielles. La mesure du point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du kaolin a été donné dans les alentours d'un pH de 6,8.

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 43,2 mg/g du nickel, 38,3 mg/g du manganèse et 35,69 mg/g du plomb.

Nous avons montré aussi que le kaolin est plus sensible aux solutions initiales à faible concentration, où le rendement est égal à 96,2 % pour le nickel, 94,2% pour le manganèse et 96,3% pour le plomb. 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 initiales tend vers des valeurs minimales (en direction du zéro).

Le modèle de réaction de surface du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) s'applique particulièrement mieux que celui du pseudo-second ordre (modèle de Blanchard), ce qui est logique puisque les valeurs des capacités maximales calculées sont presque identiques aux quantités maximales mesurées pour les trois cations métalliques (nickel, plomb, manganèse).

L'étude réalisée sur la détermination des étapes limitantes a montré d'une part que le transport externe semble être une étape contrôlant la vitesse du processus global de la sorption de ces trois cations en solution aqueuse par le kaolin. Le transport interne du nickel, du manganèse et du plomb dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption.

Dans le même contexte une étude sur les domaines limités par la diffusion a été réalisée. Le cas qui a été traité est celui du procédé d'adsorption du nickel. Nous avons constaté dans la diffusion externe deux domaines: domaine du régime cinétique et domaine du régime diffusionnel avec une vitesse apparente  $K_{app}$  de l'ordre de  $0,0419 \text{ s}^{-1}$ . Par contre pour la diffusion interne, les résultats expérimentaux ont montré que celle-ci est limitée uniquement par le régime diffusionnel (rapide et lent). La constante apparente  $k_{app}$  diminue avec la température ce qui prédit que le processus d'élimination du nickel est exothermique.

L'étude thermodynamique du procédé d'élimination du nickel, du manganèse et du plomb a révélé que l'adsorption est spontanée, exothermique et qu'aucun changement n'a été produit dans la structure du kaolin.

Les énergies d'activation  $E_a$  calculées dans ce procédé d'adsorption sont inférieures à  $40 \text{ kJ/mol}$  pour les trois cations métalliques. Nous constatons des valeurs de  $32,53 \text{ kJ/mol}$  pour le nickel,  $27,79 \text{ kJ/mol}$  pour le manganèse et  $34,11 \text{ kJ/mol}$  pour le plomb. Ces résultats nous laissent penser que cette adsorption est physique (voir chapitre I, paragraphe 1.4.1).

Le procédé d'élimination en mélange binaire a été aussi abordé dans cette thèse. Le mélange choisi est constitué du nickel et du plomb à des concentrations égales (30mg/l solution initiale du mélange). L'étude cinétique a révélé que l'adsorption du nickel est la plus importante et le pseudo équilibre est plus lent que celui de l'ion seul.

La représentation des isothermes en mélange a confirmé la complexité du problème de compétition. D'après les résultats aucune des techniques simples n'a été capable de prédire le comportement du mélange en adsorption à partir de l'adsorption séparée de constituants.

Nous avons cependant montré comment nous pouvons représenter approximativement le mélange avec un modèle Langmuir généralisé, en utilisant à la fois des données en mono constituant et en mélange. Cette technique ne semble toutefois pas capable de restituer l'aspect fortement préférentiel de l'adsorption de nickel par rapport au plomb.

Il y a donc là un travail de fond à mener à partir d'hypothèses moins simplificatrices que celles de Langmuir généralisé et modifié de la solution idéale, où ces deux derniers ont donné un isotherme plus au moins proche de l'expérimentale.