



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{elle} TIZAOUI Khadidja

Sur le thème

Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf "

Soutenue publiquement le 16/01/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme DJAFRI Fatiha	Professeur	Université d'Oran 1	Examinatrice
Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr MORSLI Amine	Maitre de Conférences A	Université USTO-Oran	Examinateur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{elle} TIZAOUI Khadidja

Sur le thème

Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf "

Soutenue publiquement le 16/01/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme DJAFRI Fatiha	Professeur	Université d'Oran 1	Examinatrice
Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr MORSLI Amine	Maitre de Conférences A	Université USTO-Oran	Examinateur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{elle} TIZAOUI Khadidja

Sur le thème

**Elimination des métaux lourds par une argile
Marneuse : Application aux traitements des lixiviats
des déchets urbains "CET de Saf-Saf "**

Soutenue publiquement le 16/01/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme DJAFRI Fatiha	Professeur	Université d'Oran 1	Examinatrice
Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr MORSLI Amine	Maitre de Conférences A	Université USTO-Oran	Examinateur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

Dédicaces

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi,

A mes sœurs et mes frères,

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur **Belkacem BENGUELLA**, Professeur à l'université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **Malika MOKHTARI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

De même je tiens à remercier Madame **Fatiha DJAFRI**, Professeur à l'Université d'Oran, pour avoir pris part à ce jury.

De même je tiens à remercier Monsieur **Amine MORSLI**, Maître de Conférences A à l'Université de l'USTO-Oran, pour avoir pris part à ce jury.

De même je tiens à remercier Monsieur **Naser Eddine BELKHOUCHE**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir pris part à ce jury.

Ma gratitude va à Monsieur **Benamar MAKHOUKHI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

Je remercie plus particulièrement Monsieur **Karim SIAMER**, Monsieur **Nacer eddine MAROUF** Ingénieurs de la société Hi-Tech Detection Systems (HTDS) pour leur aide dont j'ai pu bénéficier le long de ce travail.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE), Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) pour leurs contributions, plus particulièrement l'ingénieur de laboratoire Monsieur **Mohammed BOUZIANI**.

Je remercie vivement mes amies M^{lle} **Amel FELLAH**, M^{lle} **Radia LAMOUCHE** et M^{lle} **Imane LANSARI**, pour leurs aides et leurs soutiens, qu'elles m'ont apportés le long de ce travail.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	4
I. Les Argile	4
I.1. Définition et généralités	4
I.2. Structure des argiles	4
I.3. Classification des minéraux argileux	6
I.4. Propriétés des minéraux argileux	8
I.4.1. Degré d'hydratation et gonflement	8
I.4.2. Capacité d'échange cationique	8
I.4.3. Charge des surfaces argileuses	8
I.4.4. Surface spécifique des argiles	9
I.5. Domaine d'application des argiles	9
I.2. Métaux lourds	10
I.2.1. Définition	10
I.2.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement	11
I.2.3. Toxicité des métaux lourds	13
I.2.4. Les normes et réglementation	13
I.2.5. Propriétés générales des métaux lourds étudiés	15
I.3. Lixiviats	18
I.3.1. Définition	18
I.3.2. Composition	18
I.3.3. Types de lixiviats	19
I.3.3.1. Les lixiviats jeunes (< 5 ans)	19
I.3.3.2. Les lixiviats intermédiaires	19
I.3.3.3. Les lixiviats stabilisés (> 10 ans)	20
I.3.4. Mécanismes de formation des lixiviats	20
I.3.6. Les normes et réglementation	21

I.4. Etude des mécanismes d'interaction	23
I.4.1. Adsorption	24
I.4.2. Types d'adsorption	25
I.4.2.1. Physisorption	25
I.4.2.2. Chimisorption	25
I.4.3. Cinétique d'adsorption	25
I.4.4. Thermodynamique d'adsorption	27
I.4.5. Isotherme d'adsorption	27
Conclusion	32
Références	33

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction	34
II.1. Adsorbant utilisé	34
II.2. Produits utilisés	34
II.3. Préparation de matériau	34
II.4. Cinétique d'adsorption	34
II.4.1. Test en BATCH	34
II.4.2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse de Saf-Saf	35
II.5. Techniques Expérimentales	35
II.5.1. Analyse Granulométrique	37
II.5.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	38
II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	38
II.5.4. Analyse par Spectroscopie infra-rouge (TFIR)	39
II.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.5.6. Mesure de la surface spécifique par (BET)	40
II.5.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)	42
II.5.8. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)	43
II.5.9. Mesure de pH de point de charge nulle (pHpzc)	44
II.5.10. Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	44
Références	47

CHAPITRE III : CARACTERISATION DE MATERIAU

Introduction	48
III.1.Localisation du site	48
III.2.Caractérisation	49
III.2.1. Analyse Granulométrique	49
III.2.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	50
III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	51
III.2.4.Analyse par Spectroscopie infra-rouge (TFIR)	52
III.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
III.2.6. Mesure de la surface spécifique par BET	55
III.2.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)	57
III.2.8. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)	58
III.2.9. Détermination du Point de Charge Zéro (PZC) de matériau	58
III.2.10. Résultats physico-chimique d'argile étudiée	59
Conclusion	61
Références	62

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction	63
--------------	----

Partie I : Cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur l'argile de Saf-Saf

IV.1. Cinétique d'adsorption	63
IV.2. Validation des modèles cinétiques	67
IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	76
IV.3.1. Effet du pH	76
IV.3.2. Effet de la concentration	80
IV.3.3. Effet de la température	83
IV.3.4. Effet de la vitesse d'agitation	86
IV.3.5. Détermination des paramètres thermodynamiques	90
IV.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	94
IV.4.Etude de l'influence de la sélectivité des ions métalliques en système binaire sur la capacité d'adsorption	109

Partie II : Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience

IV.5. Optimisation des paramètres d'adsorption du Chrome sur l'argile de Saf-Saf	114
IV.5.1. Conception des expériences	115
IV.5.2. Calcul et l'amélioration du modèle	116
IV.5.3. Optimisation des paramètres	120

Partie III : Traitement de rejet (lixiviat) par adsorption sur l'argile de Saf-Saf

IV.6. Cinétique d'adsorption des métaux lourds de lixiviat sur l'argile de Saf-Saf	125
Conclusion	127
Références	128

CONCLUSION GENERALE	129
----------------------------	------------

Liste d'abréviation

%: Pourcentage
° C : Degré cellcus
µm : micromètre
Å : Angström
BET: Brunauer, Emmett et Teller
CEC: Capacité d'échange cationique
CET : Centre d'enfouissement technique
cm : Centimètre
DRX: Diffraction des rayons X
ENOF: Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux
g : Gramme
h: Heures
IR: infra rouge
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
kJ: kilojoule
Km: kilomètre
Ln: logarithme
M: mol
Meq : milliéquivalent
mg : Milligramme
Min : minute
ml : Millimètre
mm : Millimètre
N : Normale
NF : norme française
nm : Nanomètre
pH: Potentiel d'hydrogène
PZC: Point de Charge Zéro
t : Temps

Liste Des Tableaux

Tableaux du Chapitre I

- Tableau 1:** La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces
- Tableau 2 :** Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux
- Tableau 3 :** Classification périodique des éléments
- Tableau 4 :** Sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement
- Tableau 5 :** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement
- Tableau 6 :** Normes de rejet d'effluent en Algérie
- Tableau 7:** Réglementation algérienne relative aux valeurs limites des rejets d'effluent liquides industriels
- Tableau 8 :** valeurs limites de la teneur en substances nocives des eaux usées
- Tableau 9 :** Propriétés physico-chimiques des métaux étudiés
- Tableau 10 :** les effets nocifs des métaux lourds sur la santé humaine
- Tableau 11 :** Types des polluants présents dans les lixiviats
- Tableau 12 :** Caractéristiques principales des différents types de lixiviats
- Tableau 13 :** les facteurs influençant sur le mécanisme de formation de lixiviat
- Tableau 14 :** Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères
- Tableau 15 :** Les valeurs limites des métaux lourds dans un lixiviat
- Tableau 16 :** les caractéristiques des types d'adsorption

Tableaux du Chapitre II

- Tableau 1:** Caractéristiques des différents produits chimiques.
- Tableau 2:** Solution d'étalonnage des métaux lourds.

Tableaux du Chapitre III

- Tableau 1:** composition chimique de l'argile étudiée.
- Tableau 2:** Angles de Diffraction et distance inter-réculaires d'argile étudiée.
- Tableau 3:** Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) d'argile étudié.
- Tableau 4:** pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.
- Tableau 5:** Caractéristiques texturales d'argile de Saf-Saf.
- Tableau 6:** les pertes de masses d'argile utilisée.
- Tableau 7:** Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.
- Tableau 8:** Identification physico-chimique et mécanique de matériau étudié.

Tableaux du Chapitre IV:

Tableau 1 : Résultats obtenus à l'équilibre.

Tableau 2: Paramètres cinétiques de modèle de Lagergren.

Tableau 3: Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf entre l'expérience et les modèles utilisés.

Tableau 4 : Paramètres cinétiques de modèle d'Elovich.

Tableau 5: Quantités adsorbées des métaux lourds à 10 et 40°C.

Tableau 6: Quantités adsorbées des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf en fonction de la vitesse d'agitation

Tableau 7 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf

Tableau 8 : Les constantes des isothermes d'adsorption des métaux lourds étudiés par argile de Saf-Saf.

Tableau 9 : Paramètres de Langmuir de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Tableau 10 : Paramètres de Temkin de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Tableau 11 : Résultat de sélectivité d'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Tableau 12 : paramètres physico-chimiques des métaux lourds étudiés.

Tableau 13 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Tableau 14 : Résultats des expériences réalisées

Tableau 15 : Résultats de la conception expérimentale du couple argile- Chrome.

Tableau 16 : les coefficients du modèle.

Tableau 17 : Les Fonctions spécifiques pour une variable fixe

Tableau 18 : Les résultats du modèle.

Tableau 19 : Valeurs optimales des paramètres.

Tableau 20 : Paramètres organoleptiques et physico-chimiques de lixiviat étudié.

Tableau 21 : Paramètres physico-chimiques de lixiviat étudié.

Liste des figures

Figures du Chapitre I:

Figure 1 : Schéma de la structure des principaux minéraux argileux

Figure 2 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité Interstratifiée

Figure 3 : procédés de traitement des polluants

Figure 4 : Facteurs influençant l'adsorption

Figure 5 : Classification des isothermes selon B.E.T

Figures du Chapitre II:

Figure 1 : courbes d'étalonnage des ions Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Fe(II), Pb(II) et Zn(II)

Figures du Chapitre III:

Figure 1 : Situation géographique de CSD Saf-Saf

Figure 2 : Courbe granulométrique de matériau étudié

Figure 3 : Diffractogramme des rayons X d'argile étudié

Figure 4 : Spectres infra rouge d'argile de Saf-Saf

Figure 5 : Observation au microscope électronique à balayage de l'argile Saf-Saf

Figure 6 : Courbes caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon

Figure 7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argile Saf-Saf

Figure 8 : Courbe de distribution de la taille des pores d'argile de Saf-Saf déterminés par la méthode BJH

Figure 9 : Courbe thermogravimétrique d'argile de Saf-Saf

Figure 10 : Détermination pH_{PZC} de l'argile de Saf-Saf.

Figures du Chapitre IV:

Figure 1: Cinétique d'adsorption du Cd(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 2 : Cinétique d'adsorption du Co(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 3 : Cinétique d'adsorption du Cr(III) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 4 : Cinétique d'adsorption du Cu(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 5 : Cinétique d'adsorption du Fe(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 6 : Cinétique d'adsorption du Mn(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 7 : Cinétique d'adsorption du Ni(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 8 : Cinétique d'adsorption du Pb(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 9: Cinétique d'adsorption du Zn(II) sur l'argile de Saf-Saf

Figure 10: Quantité fixée à l'équilibre des métaux lourds étudiés sur l'argile de Saf-Saf

Figure 11: Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 12: Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Co(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 13 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 14 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cu(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 15 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Fe(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 16 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Mn(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 17 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Ni(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 18 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Pb(II) par l'argile de Saf-Saf

Figure 19 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Zn(II) par l'argile de saf-saf.

Figure 20 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cd(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 21 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Co(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 22 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cr(III) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 23 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cu(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 24 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Fe(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 25: Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Mn(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 26 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Ni(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 27 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Pb(II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 28 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Zn (II) sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 29 : Variation de quantité Cd(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 30: Variation de quantité Co(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 31 : Variation de quantité Cr(III) éliminé en fonction du pH.

Figure 32: Variation de quantité Cu(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 33 : Variation de quantité Fe(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 34: Variation de quantité Mn(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 35: Variation de quantité Ni(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 36: Variation de quantité Pb(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 37: Variation de quantité Zn(II) éliminé en fonction du pH.

Figure 38: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 39: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 40: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 41: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 42: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 43: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 44: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 45: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 46: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 47: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cd (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 48: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Co(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 49: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cr (III) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 50: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cu(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 51: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Fe (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 52: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Mn(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf

Figure 53: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Ni (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 54: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Pb(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 55: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Zn (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

Figure 56: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 57: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 58: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 59: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 60: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 61: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 62: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 63: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 64: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 65: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 66: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 67: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 68: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 69: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 70: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 71: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 72: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 73: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Figure 74: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 75: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 76: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 77: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 78: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 79: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 80: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 81: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 82: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich.

Figure 83: Cinétique d'adsorption du Cd(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 84: Cinétique d'adsorption du Co(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 85: Cinétique d'adsorption du Cu(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 86: Cinétique d'adsorption du Fe(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 87: Cinétique d'adsorption du Mn(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 88: Cinétique d'adsorption du Ni(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 89: Cinétique d'adsorption du Pb(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 90: Cinétique d'adsorption du Zn(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 91: Quantité fixée à l'équilibre de sélectivité des métaux lourds étudiés sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 92: Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf

pour $X_1 = 0$, X_2 : Température, X_3 : Concentration

Figure 93: Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf

pour $X_2 = 0$, X_1 : pH, X_3 : Concentration

Figure 94: Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf

pour $X_3 = 0$, X_1 : pH, X_2 : Température

Figure 95: Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf

Figure 96: Cinétique d'adsorption des métaux lourds de lixiviat sur l'argile de Saf-Saf.

Figure 97: Etude de l'effet de masse sur le pouvoir de rétention des métaux lourds de lixiviat sur l'argile de Saf-Saf.

INTRODUCTION
GENERALE



Introduction Générale

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Par ailleurs, la pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Leur présence dans un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, en quantités très variables, constitue un souci majeur pour les pouvoirs publics engendrant des conséquences néfastes sur l'environnement [1]. Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont tout le temps exposées à la pollution métallique, généralement les eaux contaminées sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques (CET), si leurs lixiviats ne sont pas dotés d'une station de traitements des métaux peut être utilisés en Irrigation [2].

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux [3,4].

En effet, il existe un grand nombre de techniques de traitement des eaux métallifères. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et on peut citer à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc...

L'une de ces techniques est l'adsorption fait l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux métallifères. D'ailleurs, les techniques du traitement par adsorption se sont avérées les meilleures à adopter puisqu'elles mettent en jeu souvent des produits naturels. Parmi les adsorbants nous avons utilisé une argile vue sa disponibilité et le coût faible d'exploitation surtout dans la wilaya de Tlemcen.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation d'un matériau naturel de type argile appelée la Marne dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Ce travail est constitué de quatre chapitres :

Chapitre I: Une synthèse bibliographique concernant les métaux lourds, les argiles, les procédés de dépollution.

Chapitre II: la partie expérimentale concerne une présentation des méthodes d'analyses de caractérisation physico-chimique des argiles. Les protocoles opératoires utilisés pour la réalisation de ce travail sont détaillés.

Chapitre III : regroupe l'ensemble des résultats de caractérisations conduits sur le matériau, qui permet d'avoir des informations sur ses différentes caractéristiques,

Chapitre IV : La quatrième grande partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

- Une application des procédés de dépollution (des essais d'adsorption en batch sur l'argile étudiée mises en contact avec des solutions métalliques contenues du cadmium, cobalt, cuivre, chrome, fer, nickel, manganèse, plomb, et zinc).
- Des modèles cinétiques basés sur des équations mathématiques sont appliqués pour ajuster les données expérimentales.
- un plan d'expérience effectué dans le but d'optimiser les conditions opératoires de la rétention des ions métalliques.
- Application d'un procédé de traitement de rejet (lixiviats) par adsorption sur l'argile étudiée.

Nous avons clôturé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats et quelques perspectives que nous jugeons nécessaires à réaliser.

Références

- [1]: Nirav P. Raval, Prapti U. Shah, Nisha K. Shah, Journal of Environmental Management, 179, **2016**, 1-20.
- [2]: Y.Gutha, V. Subbaiah Munagapati, M. Naushad, K. Abburi, Journal of Desalination and Water Treatment, 54, **2015**, 200–208.
- [3]: B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay. Journal of Hazardous Materials, 336, **2017**, 146-157.
- [4]: S. El Asri, «Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales » Thèse de Doctorat Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, **2009**.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

A decorative flourish consisting of two symmetrical, flowing lines that curve upwards and outwards, meeting at a central point where they form a small, teardrop-shaped loop.

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter des notions de base sur les matériaux adsorbants spécialement les minéraux argileux, les polluants d'origine minérale précisément les métaux lourds, lixiviats et les mécanismes de rétention dans l'objectif de valoriser ces métaux par des procédés de traitement des eaux métallifères.

I. Les Argiles

I.1. Définitions

Le mot argile provient du grec "argilos" qui veut dire blanc, ou du latin "argilla", il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Les argiles sont des matériaux de décomposition des roches sédimentaires, par une dégradation mécanique et physique puis altération chimique. Ces altérations physico-chimiques des roches proviennent sous l'effet de la variation de la température, et surtout au contact avec l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Ces conditions dans lesquelles cette dégradation a lieu, explique la grande diversité des argiles [2,3].

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.

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates l'alumine principalement qui se présentent sous forme des feuillets, l'empilement de ces feuillets constitue les grains dont la dimension est généralement inférieurs à 2 μm [4,5].

I.2. Structure des argiles

Généralement Les argiles brutes sont constituées d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure en feuillets très étendus, ces feuillets sont formés des couches structurales, tétraédriques et octaédriques (figure I.1). Les couches structurales sont à leurs tours formées d'unités structurales de base, par empilement d'ions d'oxygènes et/ou d'hydroxyles en disposition hexagonales ou compactes et de certaines impuretés [6,7].

Les impuretés sont constituées des [8, 9]:

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg (CO_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- * Matières organiques.

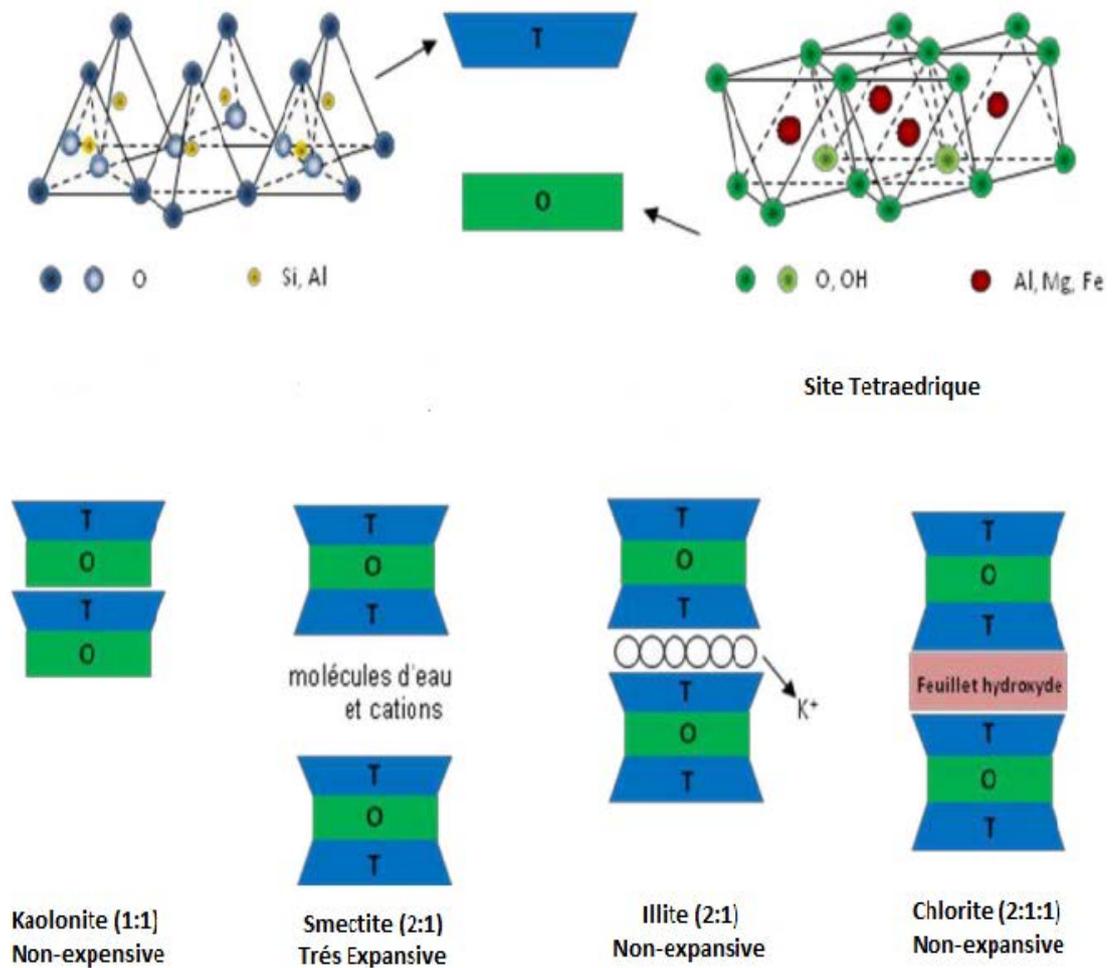


Figure I.1 : la structure des principaux minéraux argileux [10].

La structure des feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" [11,12].

I. 3. Classification des minéraux argileux

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur et leurs feuillets. Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) [13] et plus tard, ceux de Pédro[14], ont permis d'aboutir à une classification des argiles (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

On distingue ainsi 4 groupes [15,16, 17].:

➤ Groupe de minéraux à 7 Å de type 1.1

Le feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques, correspondent au groupe de la kaolinite.

➤ Groupe de minéraux à 10 Å de type 2.1

Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses); l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :

- a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
- b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ \AA}$.

➤ Groupe de minéraux à 14 Å de type 2.1.1

Ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique, ce sont des argiles que l'on rencontre plus souvent au forage et correspondent au groupe du chlorite $d = 14 \text{ \AA}$.

➤ Minéraux interstratifiés

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives (figure I.2). Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire

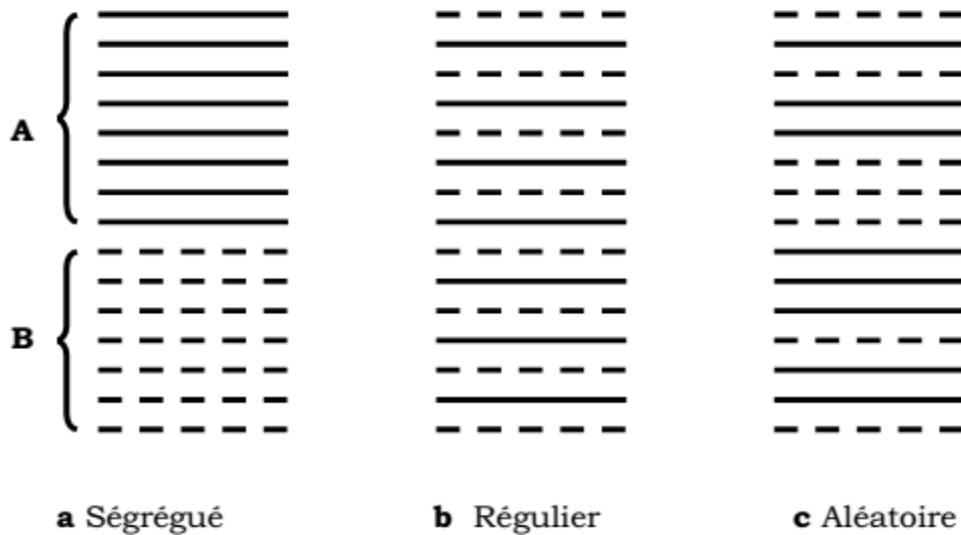


Figure I.2 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité Interstratifiée [18].

Tableau I.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [19].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations ↑
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I. 4. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par des propriétés principales [20]: leurs formes leurs surfaces spécifiques, leurs capacités d'adsorption et de gonflement et la multiple possibilité d'échange ioniques.

I.4.1. Degré d'hydratation et gonflement

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leurs structures des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable, le degré d'hydratation de ces familles argileuses varie à une famille à une autre. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [20,21].

I.4.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour estimer la capacité d'échange cationique d'un matériau. La CEC indique la capacité d'un support solide à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs par d'autres éléments dans l'espace interfoliaire puis de doser les concentrations résiduelles de ces éléments. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeable rapporté à 100 g (meq/100g). [22].

I.4.3. Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley [23] et Bailey [24]. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Les minéraux portent deux types de charge.

- La première, de signe négatif, est de nature structurelle et non modifiable, elle est liée aux substitutions Al^{3+} - Si^{4+} ou Mg^{2+} , Fe^{2+} - Al^{3+} dans les feuillets de l'argile.
- La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, donc charge de surface est variable en fonction du pH du milieu [25].
 - Pour un pH bas, les ions H^+ majoritaires se lient à l'argile plus que les OH^- . Il en résulte une charge globalement positive, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique.

- Pour un pH élevé, les ions OH^- dominants conduisent au phénomène inverse, et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC) [26].

I.4.4. Surface spécifique

Les argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent attirer un grand nombre de molécules et d'ions; et exercer ainsi entre eux une importante force d'interaction, cette surface varie selon le type d'argile, elle peut atteindre $800 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas de la montmorillonite [27]. Le tableau I.2 représente des aires spécifiques de quelques minéraux argileux.

Tableau I. 2. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [28].

Argiles	Surfaces spécifiques totale (m^2/g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15

I.5. Domaine d'application des argiles

Les argiles sont utilisées dans différents domaines, sont large application due à leur disponibilité, abondance et de ses propriétés caractéristiques, aussi que son exploitation peu coûteuse [29-33] :

- ❖ Comme boue de forage : une fois l'argile mélangée avec l'eau, forme un fluide (la boue) facile à pomper à travers des conduites en particulier dans le domaine du forage.
- ❖ Dans la fonderie, ils sont mélangé au sable pour former des moules qui résistent aux hautes températures.
- ❖ Ils sont employés dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques pour certaines préparations (smecta, bedelix), et en travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes.
- ❖ Ils sont également utilisés dans l'industrie du pétrole en tant que catalyseur de craquage.
- ❖ Plus récemment dans le domaine de la dépollution, les argiles connaissent un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques et inorganiques polluants soit leur transformation sous des formes moins nocives.

I.2. Métaux lourds

I.2.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [34,35].

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe. D'un point de vue scientifique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- * tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- * tout métal ayant un effet toxique pour le système biologique et environnemental [36].

Les métaux dans la classification périodique dans le tableau I.3, (classification de Mendeleïev), sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, généralement en quantités très faibles sous forme de traces et ne sont pas biodégradable [37].

Tableau I.3 : Classification périodique des éléments [37].

Bloc S		Bloc p															
H		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>														He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Nieboer et Richardson [38], ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments métalliques.

- **Classe A** → regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène : Carboxyle, Carbonyle, Alcool, Phosphate et phosphodiester.
- **Classe B** → regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre : Thiol, Disulfure, Thioether et les Amines.
- **Classe C** (intermédiaire) → regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre :

En générale les métaux impliqués souvent dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe C intermédiaire peuvent réagir avec tous les groupements fonctionnels.

L'intérêt de cette classification est prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique.

I.2.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement

Les ions métalliques présentent naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques [39]. Comme autres substances, les métaux sont en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller à des traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers, ces concentrations souvent non négligeables se trouvent dans les eaux naturelles entraînées par des phénomènes naturels dans le géo cycle (érosion des roches et des sols, transport aérien..). Si certains de ces ions métalliques ne présentent aucun danger pour la biosphère et l'environnement, et sont même nécessaires à la vie (micro-nutriments comme Zn, Cu, Mn...), d'autres, au contraire, sont très toxiques (Pb, Hg, Cd...) [40, 41]. Le tableau I.4. regroupe les importantes sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement.

Tableau I.4 : Sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement [42].

Les sources naturelles	Les sources anthropiques
L'activité volcanique;	Activités pétrochimiques;
Incendies de forêts;	-Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles)
Erosion des roches	Transport (véhicules et moteurs routiers, embarcations); Produits (interrupteurs électriques, éclairages fluorescents); Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau I.5 représente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.5: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [43].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides, pesticides, herbicides	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.2.3. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites.

Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc aux pesticides, etc.)[44].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à [45]:

- Leur non-dégradabilité.
- la concentration faible.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément [46]. On distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- ❖ Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).
- ❖ Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) [47, 48].

I.2.4. Les normes et réglementation

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à établir des normes et réglementations dans l'objectif de fixer des teneurs limites d'émissions des métaux lourds. Ces réglementations sont variables pour déterminer une liste de métaux à surveiller car les normes varient selon les milieux considérés: émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règle

sur l'épandage des boues ou la mise en décharge [49]. Des lois et des décrets ont été fixés concernant la protection de l'environnement et des normes ont été établies concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [50] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5, le tableau I.6 représente les limites des effluents suivant les normes Algériennes.

Tableau I.6 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [50].

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

Le décret n°06-141 de 19 avril 2006 [51] a défini les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels basé sur le décret n°93-160 du 10 juillet 1993 qui fixe les réglementant les rejets d'effluents liquides industriels. Le tableau I.7 regroupe les valeurs limites des rejets.

Tableau I.7 : Réglementation algérienne relative aux valeurs limites des rejets d'effluent liquides industriels [51].

Paramètres	Valeurs limites (mg/l)	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Cadmium	0,2	0,25
Cuivre total	0,5	1
Mercure total	0,01	0,05
Plomb total	0,5	0,75
Chrome total	0,5	0,75
Etain Total	2	2,5
Manganèse	1	1,5
Nickel total	0,5	0,75
Zinc total	3	5
Fer	3	5

En 2009 Le décret n°09-209 [52] fixe les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées. Le tableau I. 8 représente les valeurs limites des eaux usées.

Tableau I.8 : valeurs limites de la teneur en substances nocives des eaux usées [52].

Paramètres	Valeurs limites maximales (mg/l)
Aluminium	5
Argent	0,1
Arsenic	0,1
Bérylium	0,05
Cadmium	0,1
Chrome trivalent	2
Chrome hexavalent	0,1
Chromates	2
Cuivre	1
Cobalt	2
Cyanure	0,1
Etain	0,1
Fer	1
Magnésium	300
Mercure	0,01
Nickel	2
Plomb	0,5
Zinc et composés	2

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

I.2.5. Propriétés générales des métaux lourds étudiés

Les caractéristiques générales données concernent les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(III), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II). Le tableau I.9 regroupe les propriétés physico-chimiques des métaux étudiés

Tableau I.9 : Propriétés physico-chimiques des métaux étudiés [53].

Métaux	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Numéro atomique	48	27	24	29	26	25	29	82	30
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	112,41	58,93	51,99	63,54	55,84	54,93	58,69	207,2	65,39
Point de fusion (°C)	321	1495	1857	1083	1535	1246	1453	327	420
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	765	2870	2482	2595	2750	2061	2732	1740	907
Electronégativité (v)	1,69	1,88	1,66	1,9	1,83	1,55	1,91	2,33	1,6
Potentiel normal Mⁿ⁺/M (v)	-0,402	-0,28 /+1,84	-0,71	+0,522 /+0,345	-0,44 /+0,77	-1,185	-0,25	-0,13 /-1,5	-0,763
Rayon atomique (Å)	1,54	1,25	1,27	1,28	1,26	1,79	1,24	1,54	0,82
Rayon ionique (Å)	0,97	0,78	0,61	0,96	0,76	0,67	0,69	1,32	0,74
Masse volumique à 20°C (g. cm⁻³)	8,64	8,89	7,14	8,92	7,87	7,21	8,91	11,34	7,11
Energie de 1^{er}ionisation (KJ .mol⁻¹)	866	757	6521,1	743,5	761	717,28	734	715,4	904,5

Le tableau I.10 ci-dessous indique les effets nocifs des métaux lourds sur la santé humaine.

Tableau I.10: les effets nocifs des métaux lourds sur la santé humaine. [54,55].

Métal	Forme Toxique	Mode d'atteindre	Effet Toxique
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréale, légumes) Tabac (inhalation)	S'accumule dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène et cause la dégradation des os
Co	Forme métallique	Inhalation (forte dose) Longue exposition (faible dose)	Irritation sévères des voies respiratoires avec risque fibrose pulmonaire, eczéma de mécanisme allergique.
Cr	Cr(VI) très toxique Cr(III)	Inhalation Exposition à la peau	Effet sur l'estomac et Song, Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade du cancer
Cu	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion, inhalation	Gastro-entérites, Cirrhose de foie, Nécroses, Scléroses
Fe	Sel solubles	Inhalation, Ingestion d'eau	Troubles digestifs, lésions du rein, irritations (peau, muqueuses).
Mn	Sel solubles	Ingestion d'eau, d'aliments contaminés	Des hallucinations, manque de mémoire, des problèmes de nerfs, la maladie de Parkinson, embolies pulmonaires, bronchites.
Ni	Sels solubles Cyanure de nickel	Inhalation, Ingestion d'eau,	Allergie de la peau, maladie respiratoire de possible cancérigène
Pb	Inorganique disous Organique (tetraethyl-Pb)	Ingestion d'eau, poussières contaminées contact avec la peau	Toxique pour le système nerveux central, interfère dans système de l'hémoglobine, Endommage le fonctionnement des reins,
Zn	Sels soluble	Ingestion, inhalation	Irritation des muqueuses gastro-intestinales, Irritation des muqueuses respiratoires, fièvres du fondeur. eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.

I.3. Lixiviats

I.3.1. Définition

Le lixiviat est défini comme étant l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement de substances minérales et organiques [56]. Cependant, la lixiviation est la migration des substances solubles, et le lessivage correspond à la migration des particules en suspension. Ce « jus de décharge » résulte donc de la solubilisation de composés lors de la percolation non uniforme et intermittente de l'eau à travers la masse de déchets [57].

I.3.2. Composition

La composition des lixiviats de décharges est très aléatoire est varié en fonction de la nature des déchets, l'âge de la décharge, la technique d'exploitation et les conditions climatiques [58].

Le lixiviat est donc la conséquence de l'infiltration dans la masse de déchets d'eaux de pluie, d'eaux de ruissellement, ou d'eaux souterraines (dans le cas où les déchets sont enfouis sous la nappe phréatique), mais elle est aussi due, en plus faible partie, à la présence d'humidité dans les déchets au moment de leur enfouissement [59].

Ce percolât est donc un effluent complexe caractéristique de la décharge dont il est issu. Les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont :

- la composition des déchets.
- Leur taux d'humidité.
- Leur température.
- Le taux d'infiltration de l'eau dans les déchets.
- Les conditions climatiques et l'âge de la décharge [60].

Malgré sa complexité, quatre groupes de polluants caractérisent le lixiviat [61].

- La matière organique dissoute,
- Les composés organiques anthropiques (hydrocarbures aromatiques, phénols, composés aliphatiques chlorés...) concentration inférieure à 1 mg/L,
- Les composés minéraux majeurs : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...,
- Les métaux lourds (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb...) à l'état de traces.

Le tableau I.11 présente les différents types de polluants présents dans les lixiviats.

Tableau I.11 : Types de polluants présents dans les lixiviats. [62,63].

Types de polluants	Exemples
Acides gras	les acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés.
Composés ligno-cellulosiques	Cellulose, hémicelluloses et lignine, sont principalement dus aux 12 % de déchets verts (bois, herbe, feuilles) et aux 25% de papiers, cartons et journaux entreposés.
Composés associés aux matières plastiques	Les plastifiants "phtalates" et les stabilisants sont des additifs introduits dans les matières plastiques.
Les phénols	Résines phénoliques, bisphénol A.
Les pesticides	Le lindane, le bentazone, le 2,6-dichlorobenzamide, l'atrazine...
Les métaux lourds	Les métaux lourds identifiés dans les lixiviats à de faibles concentrations comme le Mg, Fe, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et le Zn.

I.3.3. Types de lixiviats

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats ont été distingués. [64, 65, 66, 67].

I.3.3.1. Les lixiviats jeunes (< 5 ans)

Ces lixiviats se caractérisent par une charge organique élevée relativement biodégradable (seuil de biodégradabilité $DBO_5/DCO > 0.3$) constitue principalement d'acides gras volatils. Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu'à 2 g/L leur pH relativement bas (<6,5)).

I.3.3.2. Les lixiviats intermédiaires

Au fur et à mesure que la décharge vieillit et que les déchets se stabilisent, la charge organique diminue et les acides gras volatils se raréfient (20 à 30% de la charge du lixiviat). L'émergence de ces composés tend à diminuer la biodégradabilité du lixiviat. De ce fait, le pH est voisin de la neutralité et la charge en métaux devient négligeable. Ces lixiviats correspondent globalement à la phase méthanogène stable.

I.3.3.3. Les lixiviats stabilisés (> 10 ans)

Ils sont caractérisés par une faible charge organique, composée essentiellement de substances humiques (acides fulviques et humiques) de hauts poids moléculaire (la DCO dépasse 3000 mg L^{-1}) qui sont réfractaires à la biodégradation ($\text{DBO}_5/\text{DCO} < 0,1$). Ces lixiviats stabilisés correspondent à la phase de maturation de la décharge. Le tableau I.12 présente les principales caractéristiques des différents types de Lixiviats.

Tableau II.12: Caractéristiques principales des différents types de lixiviats. [68,69].

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisé
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> 10 ans
pH	< 6,5	6,5 à 7,5	> 7,5
DCO (g L^{-1})	10 à 20	5 à 10	< 5
DBO₅/DCO	> 0,5	0,1 à 0,5	< 0,1
(biodégradabilité)	Bonne	Assez faible	Très faible
AGV* (% du COT)	> 70	5 à 30	< 5

AGV* : acides gras volatils.

I.3.4. Mécanismes de formation des lixiviats

Les lixiviats sont produits lorsque la teneur en humidité dépasse la valeur maximale de rétention [70]. Ce processus dépend de plusieurs facteurs, le tableau. II.13 regroupe les facteurs influençant sur le mécanisme de formation de lixiviat.

Tableau. II.13 : les facteurs influençant sur le mécanisme de formation de lixiviat. [71].

Facteurs	Conditions
Facteurs climatiques et hydrogéologiques	les pluies, la neige, l'intrusion des eaux souterraines
Qualité des déchets	l'âge, la perméabilité, la taille des particules et la teneur initiale en humidité.
L'exploitation et la gestion du site □	compactage, végétation, couverture, recirculation, irrigation.
Mécanismes internes	Décomposition des composés organiques, formation de biogaz et de la chaleur.

Après la première dégradation aérobie au début de l'enfouissement, la première phase de décomposition anaérobie est une fermentation acide ; les percolats « jeunes » sont riches en acides gras volatils (AGV) qui peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total, ce caractère acide du lixiviat permet de solubiliser les métaux présents dans les déchets. Au cours du temps, l'évolution biologique complémentaire consiste en une digestion anaérobie pendant laquelle les AGV sont métabolisés. Les produits résultants de cette métabolisation sont des gaz (CO_2 et CH_4 essentiellement) et des molécules stabilisées (acides fulviques et humiques) au fur et à mesure de son vieillissement, une décharge produira un lixiviat de plus en plus pauvre en AGV ou en petites molécules biodégradables. [72,73].

I.3.5. Les normes et réglementation

Les analyses réalisées sur le lixiviat permettent de suivre son évolution et d'autre part de vérifier son traitement. Les procédés de traitement appliqués aux lixiviats dépendent de la nature de ces derniers. Ils sont de types biologiques pour les effluents jeunes et biodégradables (lagunage, aération etc...) et physico-chimiques pour les effluents vieux et peu ou pas biodégradables (coagulation-floculation, électrocoagulation, oxydation, précipitation, adsorption et filtration etc...) [74 ,75]. Les principales mesures caractérisant un lixiviat sont la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO), le Carbone Organique Dissous (COD), l'azote Kjeldhal (NTK), le pH, la conductivité, les métaux. Les Tableaux. I. 14 et 15 regroupe les valeurs limites un lixiviat [76].

Tableau I.14. Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères. [77].

Paramètres	Valeurs limites	
	pH	4,5 – 9
Paramètres globaux	Conductivité	2500 - 25000 μ S/cm
	COD	30 - 27700 mg C/L
	DBO ₅	20 - 57000 mg O ₂ /L
	DCO	140 - 90000 mg O ₂ /L
	NTK	14 - 2500 mg N/L
Principaux ions (mg/L)	Ammonium	10 - 7200
	Calcium	1 - 5
	Fer	0,03 - 1400
	Manganèse	50 - 3700
	Potassium	70 - 7700
	Sodium	610 - 7320
	Carbonate	150 - 4500
	Chlorure	8 - 7750
	Sulfate	

Tableau I.15. Les valeurs limites des métaux lourds dans un lixiviat [78,79].

Principaux ions métalliques	Valeurs limites des rejets (mg/L)
Cd	0,1
Co	0,5
Cr	0,05
Cu	0,5
Fe	1- 5
Mn	1
Ni	0,5
Pb	0,1
Zn	2

I.4. Etude des mécanismes d'interaction

Les techniques utilisées pour la dépollution des effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination des polluants, la figure I.3 regroupe les différentes techniques de traitement.

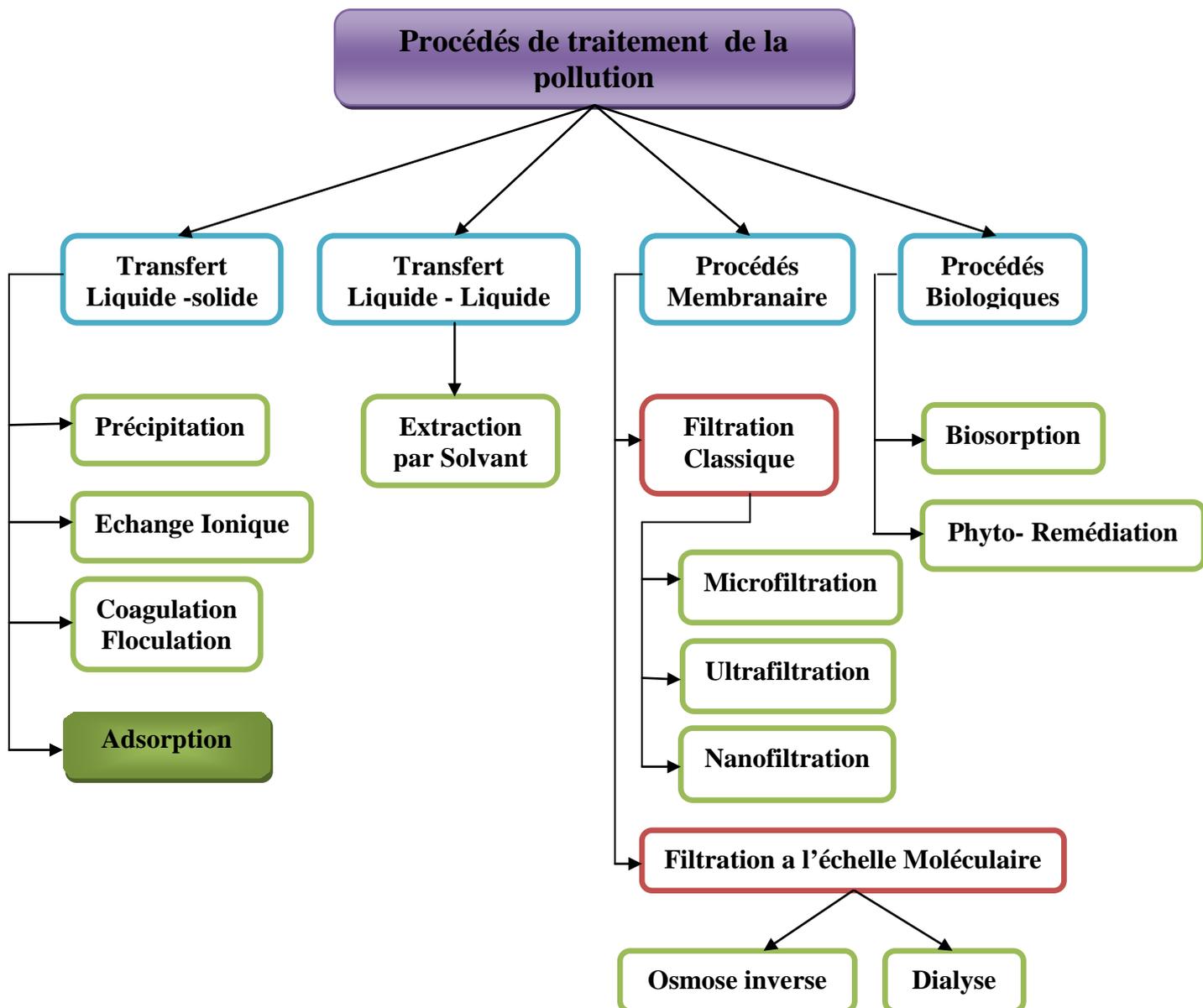


Figure I.3 : procédés de traitement des polluants.

I.4.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [80].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [81].

L'adsorption se caractérise ainsi par une compétition entre les molécules de soluté mais également entre ces molécules et celles du solvant. Des interactions physiques et/ou chimiques adsorbant/adsorbat entrent en jeu sans modification de composition chimique de l'adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution [82]. L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la Figure I.4.

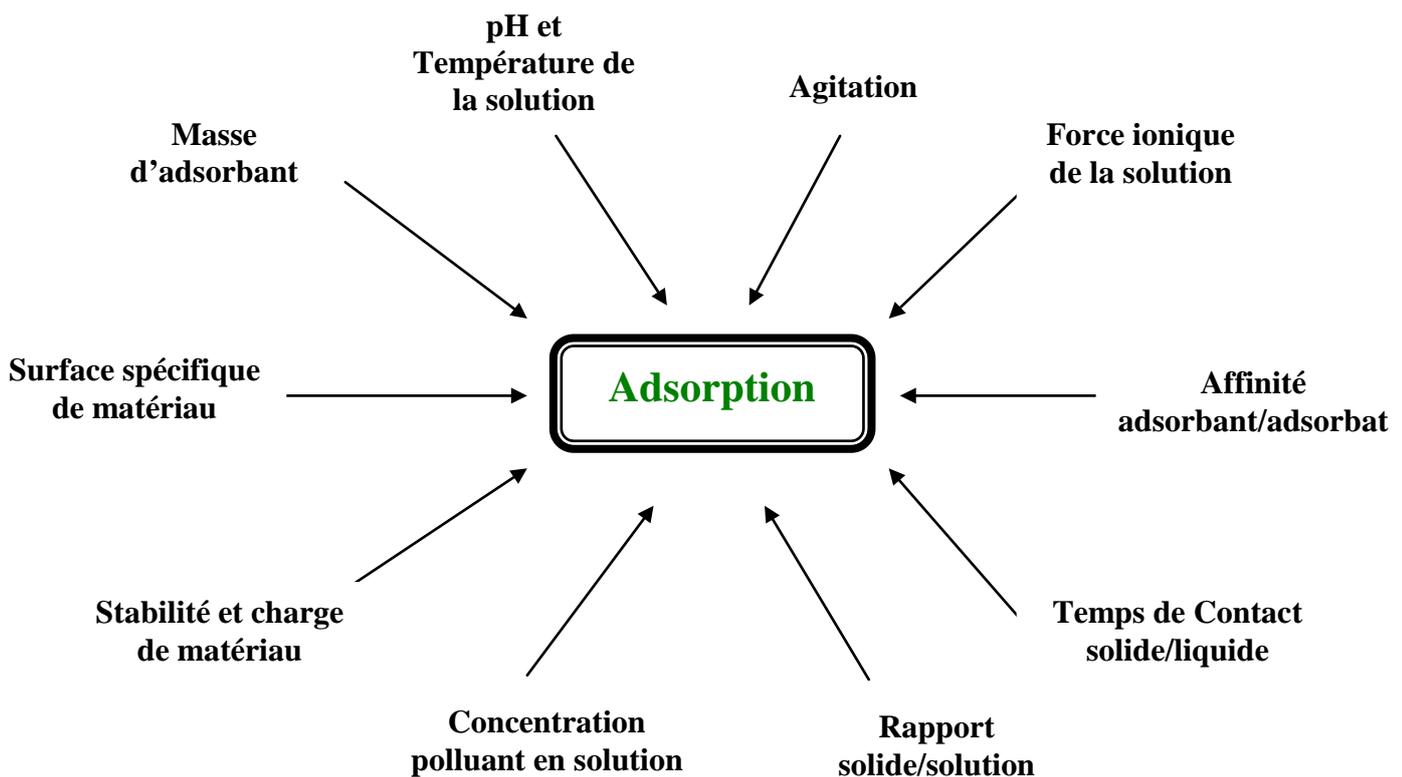


Figure I.4 : Facteurs influençant l'adsorption.

I.4.2. Types d'adsorption

I.4.2.1. Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de **Van Der Walls** ne détruisant pas l'individualité des molécules et correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [83].

I.4.2.2. Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée. [84]. Le tableau I.16 regroupe les caractéristiques de type d'adsorption.

Tableau I.16 : les caractéristiques des types d'adsorption [83,84].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van Der Walls	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible	Plus élevé
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

I.4.3. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren et Elovich [85]. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour

simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

Pour le premier ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (K_v) est donnée par la relation suivante

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2,3} \quad (1)$$

Pour le pseudo second ordre de Lagergren, la constante de vitesse K est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Pour le second ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (k) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3)$$

Pour le model d'Elovich, il est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_e}{q_t} = \alpha \exp(\beta q_t) \quad (4)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} + \ln(t) \quad (5)$$

Avec,

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

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t ($\text{mg} / \text{g}^{-1}$),

K_v : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}),

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mg}^{-1}$),

k : constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$),

t : temps de contact (min).

α : le taux initiale d'adsorption ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)

β : la constante de désorption liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)

I.4.4. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation Gibbs Helmotz [86] :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

Avec

$$K_c = \frac{C_i - C_e}{C_e}$$

K_c : constante d'équilibre,

ΔG : l'enthalpie libre (Cal/mole)

ΔH : variation de l'enthalpie (Cal/mole),

ΔS : variation de l'entropie (Cal /mole K^{-1}),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat,

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat,

T : température absolue (K).

I.4.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques Ruthven et al [87]. Ces

données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une gamme étendue de concentrations et de températures.

En pratique, il est toujours recommandé d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption. [88].

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types (Figure I.5).selon la classification du BET [89].

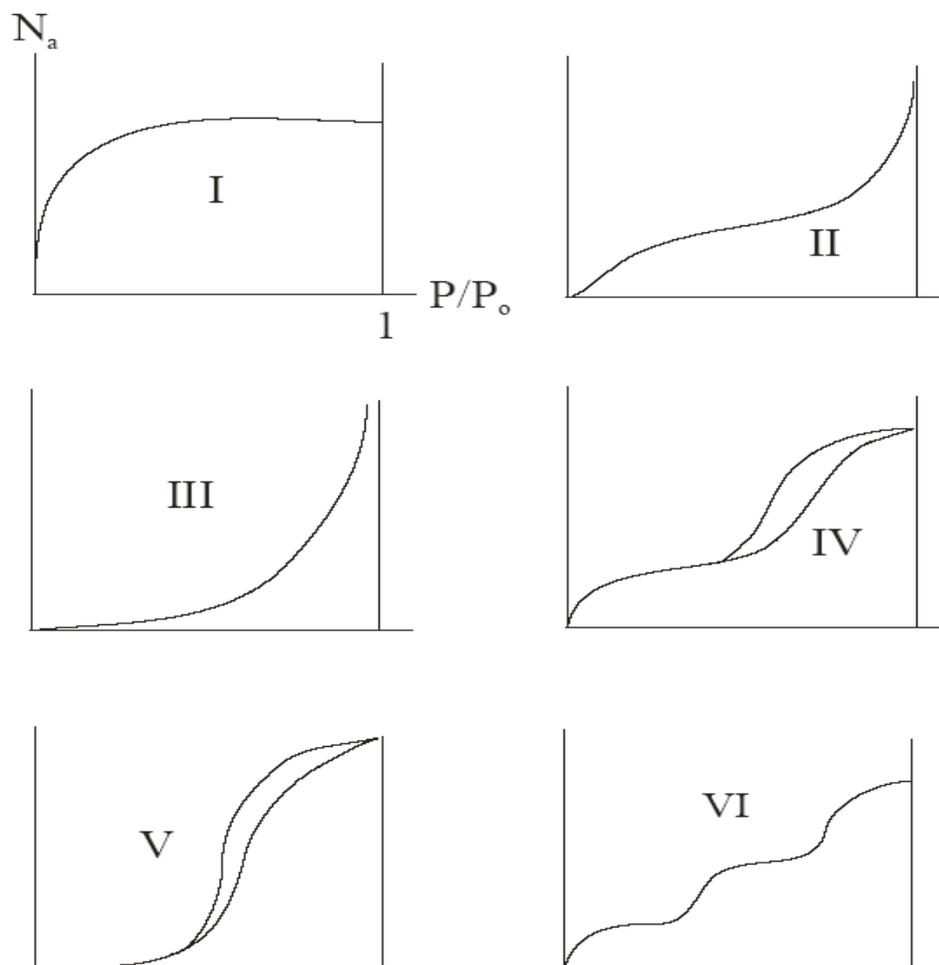


Figure I.5 : Classification des isothermes selon B.E.T

- ✓ Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

- ✓ Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- ✓ Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. Une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.
- ✓ Enfin, l'isotherme de type VI correspond à milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres [90].

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. La quantité maximale q_m est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés, la quantité maximale q_m a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire de biosorbant. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte quantité maximale d'adsorption.

A. Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir (1918) [91] :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (9)$$

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_m : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg.g^{-1}),

b : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L.mg^{-1}).

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et b .

B. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) [92], qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes :

$$q_e = K C_e^n \quad (11)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre,

C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre,

k : constante de Freundlich (L/g),

n : Intensité d'adsorption,

n est généralement compris entre 0 et 1, pour $n = 1$, l'isotherme est linéaire

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (12)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et K .

C. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin (1940) [93] suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant. Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}(K_0 C_e) \quad (13)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}C_e \quad (14)$$

Où

$B = \frac{RT}{\Delta Q}$: constante de Temkin liée à la chaleur de sorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

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

T : la température (K),

R : la constante des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

D. Modèle de Dubinin- Redushkevich

Le modèle de Dubinin-Redushkevich [94] s'est inspiré du modèle de Dubinin-Polanyi. Ce dernier se base sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbant est uniquement une fonction du potentiel de ce champ ε :

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (15)$$

La forme linéaire de l'isotherme of (D–R) est la suivante:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_s - B\varepsilon^2 \quad (16)$$

Avec :

q_s : la capacité monocouche théorique de saturation de l'adsorbant (mol.g^{-1}),

ε : le potentiel de Polanyi

$$\varepsilon = RT \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (17)$$

Les constantes isothermes de q_s et B sont obtenus à partir de l'ordonnée et la pente de la courbe de $\text{Ln} q_e$ en fonction de ε^2 , respectivement. La constante B ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$) donne l'énergie libre moyenne,

Conclusion

Au cours de cette analyse bibliographique nous avons donné un aperçu général sur les argiles comme des matériaux, les métaux lourds comme des effluents, Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des ions métalliques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique.

Ensuite nous avons cité les différentes méthodes physicochimiques les plus répondues pour le traitement des substances toxique. Nous avons constaté qu'il n'existe aucune technologie universelle permettant de piéger tous les éléments toxiques présents dans un effluent industriel donc le choix d'une technique, par rapport aux autres, reste lier au coût du processus qui ne doit pas être onéreux et l'efficacité pour le traitement .

Enfin, nous avons présenté le procédé d'adsorption sur les matériaux en rappelant brièvement les différents procédés utilisés ainsi que les modèles thermodynamiques (Freundlich, Langmuir, Dubinin Redushkevich et Temkin) et cinétiques (Lagergren, second ordre et Elovich) utilisés pour décrire le phénomène.

Références

- [1]: S. Caillère, S. Hénin, Minéralogie des argiles, Masson et Cie, Paris, **1963**.
- [2]: K. Gopal Bhattacharyya, S. Sen Gupta, Advances in Colloid and Interface Science, 140, **2008**, 114–131.
- [3]: B. Rtenberg, « Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, France, **2007**.
- [4]: Ming-qin Jiang, Xiao-ying Jin, Xiao-Qiao Lu, Zu-liang Chen, Desalination, **252**, **2010**, 33–39.
- [5]: K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, Desalination, 272, **2011**, 66–75.
- [6]: S. Malamis, E. Katsou, Journal of Hazardous Materials, 252-253, **2013**, 428-461.
- [7]: S. Ismadji et al, Clay Materials for Environmental Remediation, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, **2015**, DOI 10.1007/978-3-319-16712-1_2.
- [8]: B. Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de Doctorat de l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, **2009**.
- [9]: F. Choumane, « Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses » Thèse de Doctorat de l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, **2015**.
- [10]: Jun Lu, « Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels » Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, France **2013**.
- [11]: N. Khaldoun, « Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux » Ecole nationale des pont et chaussées, **2011**.
- [12]: A. Steudel, L.F. Batenburg, H.R. Fischer, P.G. Weidler, K. Emmerich, Applied Clay Science 44, **2009**, 105–115.
- [13]: S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II. Edition Masson, **1982**.
- [14]: G. Pédro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson, **1994**.
- [15]: S. Kadouche « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux » Thèse de Doctorat de l'Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, **2013**.
- [16]: M. Ibn Ghazala, « Synthèse des complexes organo et inorganico-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charge en métaux lourds » Thèse de Doctorat de l'Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, **2009**.

- [17]: M. Djebbar, « Argile de Maghnia : purification et adsorption des polluants » Thèse de Doctorat de l'Université d'Oran, Algérie, **2014**.
- [18]: B. Makhoukhi, « Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles » Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, Algérie **2008**.
- [19]: G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz and H. Suquet, Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, **1990**, Paris.
- [20]: R. Calvet. Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. Ann. Agronomie, 24 (1), **1973**, 77-133.
- [21]: El –Batouti, M. Sadek, O. Assaad, F.F, Journal of colloid and interface Science, 259, **2003**, 223-227
- [22]: H. Ciesielski, T. Sterckeman, Determination of CEC and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. agronomie, 17, **1997**, 1-8.
- [23]: G.W. Brindley, Clay and Clay Minerals, 14, **1966**, 27-34.
- [24]: S.W. Bailey, G.W. Brindley, W.D. Johns, R.T. Martin, et M. Ross, Clay and Clay Minerals, 19, **1971**, 129-132.
- [25]: A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 'Trace elements in soils and plants'. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C. **2001**.
- [26]: E. Remon, 'Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques: vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution' Thèse de Doctorat de l'Université Jean Monnet- France, **2006**.
- [27]: E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano, Chemical Engineering Journal 225, **2013**, 535–546.
- [28]: M. Larakeb, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation- floculation » Thèse de Doctorat de l'Université Mohammed Khider, Biskra, Algérie, **2015**.
- [29]: Pei-Sin Keng, Siew-Ling Lee, Sie-Tiong Ha, Yung-Tse Hung, Siew-Teng Ong, Environmental Chemistry Letters, 12, **2014**, 15–25.
- [30]: J. Kazmierczak-Razna, R. Pietrzak, Adsorption, 22, **2016**, 473–480.
- [31]: A.A. Adeyemo, I. O. Adeoye, O.S. Bello, Applied Water Science, 7, (2), **2017**, 543-568.
- [32]: E. Obianuju Orakwue, V. Asokbunyarat, Eldon R. Rene, Piet N. L. Lens, A. Annachhatre, Water Air Soil and Pollution, 227, **2016**, 74.
- [33]: M. Addy, B. Losey, R. Mohseni, E. Zlotnikov, A. Vasiliev, Applied Clay Science, 59-60, **2012**, 115–120.

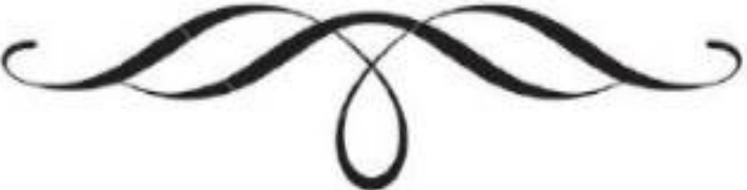
- [34]: Y. Andrés, C. Four- Brasquet, C. Gérente et P. Le Cloirec, « Elimination des ions métalliques et métalloïdes dans l'eau » *Technique de l'ingénieur (M8000)*, **2007**, 1-14.
- [35]: A. Olivier, « Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, **2005**.
- [36]: S. Anfossi, E. Billiard, M. Bonnet, F. Henriot, F. Kraemer, L. Lechenne, M. Le Herissier, S. Lorin, *Les métaux lourds*. École nationale supérieure des mines de Saint-Etienne 49p. **1997**.
- [37]: E. Fourest, « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue de procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés » Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, **1993**.
- [38]: E. Nieboer et Richardson D.H.S, *Environmental Pollution B*, 1, **1980**, 3-26.
- [39]: M. Naushad, Zeid A. AlOthman, G. Sharma, Inamuddin, *Ionics*, 21 (5), **2015**, 1453-1459.
- [40]: T. Dung Huynh, « Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de doctorat de l'université de Paris Est- Ecole doctorale science de la vie et de la santé- France, **2009**.
- [41]: K.M. Krupka, *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values*. Environmental protection Agency, **1999**.
- [42]: A. Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » Thèse de Doctorat de l'Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, Algérie, **2013**.
- [43]: R. Kumar Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M. Ch. Chattopadhyaya, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, **2014**, 239–259.
- [44]: C. Gadras, « Influence des conditions physico-chimique sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier » Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des pays de L'Adour, France, **2000**.
- [45]: M. Crine, *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds*. *Turbine de l'eau*, 561, **1993**, 3-19.
- [46]: Ineris (institut national de l'environnement industriel et des risques) fiche de données toxicologique et Environmental des substances chimiques ' métaux et dérivés
- [47]: M. Gérard, « rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé » office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, **2001**.
- [48]: T. Dung Huynh, « Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de Doctorat de l'Université de Paris Est- Ecole doctorale science de la vie et de la santé, France **2009**.

- [49]: S. Messeaouda, « Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels » Thèse de Doctorat de l'Université Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie, **2015**.
- [50]: Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet **1993**. Réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [51]: Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, décret exécutif n°06-141 du 19 avril **2006** définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [52]: Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, décret exécutif n°09-209 11 juin **2009**. fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.
- [53]: Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M. Ali Atieh, Separation and Purification Technology 157, **2016**,141–161.
- [54]: S.El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales » Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, **2009**.
- [55]: N.SEDIRA, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes » Mémoire de Magister de l'université de Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, Algérie, **2009**.
- [56]: F. Mezouari. Sandjakdine, « conception et exploitation des centres de stockages des déchets en algérie et limitation des impacts environnementaux » Thèse de Doctorat Université de Limoges, France et école polytechnique d'architecture et d'urbanisme, **2011**.
- [57]: Elise Grisey, « Impact de l'évolution des déchets d'une installation de stockage de déchets non dangereux sur l'environnement » Thèse de Doctorat Université de Franche-Comté, France, **2013**.
- [58]: A. Zalaghi, F. Lamchouri, H. Toufik, M. Merzouki, Journal of Materials and Environmental Science. 5 (5), **2014**, 1643-1652.
- [59]: S.K. Maiti, S. De, T. Hazra, A.Debsarkar, A. Dutta , Procedia Environmental Sciences 35, **2016**, 391–399.
- [60]: C.Gachet, 'Evolution bio physico-chimique de déchets enfouis au centre de stockage de déchets Ultimes du Sydom du Jura, sous l'effet de la recirculation de lixiviat' 2005.
- [61]: Xu Y.D., Yue D.B., Zhu Y., Nie Y.F., Chemosphere. 64, **2006**, 903-911.

- [62]: ADEME, Déchets municipaux. ADEME (Ed), 2^{ème} édition, Paris, 11, **2000**.
- [63]: G. Del Moro, L. Prieto-Rodríguez, M. De Sanctis, C. Di Iaconi, S. Malato, G. Mascolo, *Chemical Engineering Journal* 288, **2016**, 87–98.
- [64]: S. Trabelsi, « Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" » Thèse de Doctorat Université Paris Est, France, **2012**.
- [65]: R.M. Toklo, R.G. Josse, N. Topanou, A. F. C. Togbe, P. Dossou-Yovo, B. Coulomb, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 13 (4), **2015**, 921-928.
- [66]: Chi Kim Lim, T. W. Seow, Ch. H. Neoh, M. H. Md Nor, Z. Ibrahim, I. Ware, S. H. Mat Sarip, *3 Biotech*, 6, **2016**, 195.
- [67]: J. Gao, V. Oloibiri, M. Chys, W. Audenaert, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology* 14, **2015**, 93–122.
- [68]: Liang Hu, Guangming Zeng, Guiqiu Chen, Haoran Dong, Yutang Liu, Jia Wan et al, *Journal of Hazardous Materials*, 301, **2016**, 106–118.
- [69]: S. Bejgarn, M. MacLeod, Ch. Bogdal, M. Breitholtz, *Chemosphere*, 132, **2015**, 114-119.
- [70]: R. Dachowski, M. Nowek, *Procedia Engineering* 161, **2016**, 572 – 576.
- [71]: H. Khattabi, « Intérêts de l'étude des paramètres hydrogéologiques et hydrobiologiques pour la compréhension du fonctionnement de la station de traitement des lixiviats de la décharge d'ordures ménagères d'Etueffont (Belfort, France) », Thèse de Doctorat L'Institut des Sciences de l'Environnement, France, **2002**.
- [72]: K.H. Kanga, H.S. Shinb, H. Parka, *Water Research*, 36, **2002**, 4023–4032.
- [73]: M. El-Fadel, E. Bou-Zeid, W. Chahine, B. Alayli, *Waste Management Journal*, 22, **2002**, 269-282.
- [74]: R. Gandhimathi et al. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering* 10, **2013**, 24.
- [75]: Lin Guo, Dong-Qing Wu, *Sustainable Environment Research*, 27, **2017**, 1-6
- [76]: L.C. Martins, H. Fernandes, R.H.R. Costa, *Bioresource Technology* 147, **2013**, 562–568.
- [77]: T.H. Christensen, P. Kjeldsen, H.J. Albrechtsen, P.L. Bjerg, P.E. Holm, *Critical Reviews in Environmental Science Technology*, 24, **1994**, 119-202.
- [78]: D. Higgins, T. Curtin, M. Pawlett, R. Courtney, *Environmental Science and Pollution Research* 23, **2016**, 24305–24315.
- [79]: M. Verma, R. Naresh Kumar, *Perspectives in Science*, 8, **2016**, 492-494.

- [80]: S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, **2008**.
- [81]: E.Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano, Chemical Engineering journal 225, **2013**, 535-546.
- [82]: S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya, *Advances in Colloid and Interface Science* **162**, **2011**, 39–58
- [83]: N. Gherbi, « Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie, **2008**.
- [84]: B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay, *Journal of Molecular Liquids*, 237, **2017**, 428-43.
- [85]: Z.A. AL-Othman, R. Ali, Mu. Naushad, *Chemical Engineering journal*, 184, **2012**, 238-247.
- [86]: M.G.A. Vieira, A.F. Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.C. da Silva, *Journal of Hazardous Materials*, 177, **2010**, 362–371.
- [87]: Ruthven.D.M., *Principle of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New-york, **1984**.
- [88]: S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan, *Adsorption*, **13**, **2007**, 41–51.
- [89]: Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, C. Elmaleh, Z. Derriche, *Journal of Hazardous Materials*, B119, **2005**, 117–124.
- [90]: B. Benguella, « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine » Thèse de Magister de l'université de Tlemcen-Algérie. **1999**.
- [91]: Lei Zhan, Yuexian Zeng, Zhengjun Cheng, *Journal of Molecular Liquids*, 214, **2016**, 175–191.
- [92]: A. Labidi, A.M. Salaberria, S. C.M. Fernandes, J. Labidi, M. Abderrabba, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2016**, 1–9.
- [93]: M. Fouodjouoa, H. Fotouo-Nkaffo, S. Laminsi, F. Antonio Cassini, L. Octávio de Brito-Benetoli, N. A. Debacher, *Applied Clay Science*, 142, **2017**, 136-144.
- [94]: M. Matouqa, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiye, M.Q. Al Syouf, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, **2015**, 775–784.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

A decorative flourish consisting of two symmetrical, flowing lines that curve upwards and outwards, meeting at a central point where they form a small, teardrop-shaped loop.

Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des essais expérimentaux et méthodes de caractérisations conduits sur le matériau étudié.

II.1. Adsorbant utilisé

L'argile utilisée dans notre travail est une argile marneuse naturelle extraite de la Carrière El Guettera de la région de Saf-Saf (Tlemcen).

II.2. Produits utilisés

Les produits employés au cours de cette étude sont récapitulés dans le Tableau II.1. Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des métaux sur l'argile nous avons préparé des solutions mères de chaque métal à une concentration initiale de 100 mg/L.

II.3. Préparation de matériau

Le matériau étudié dans notre travail est préparé suivant la norme « *NF P 94-057* » il était séché à 105 °C pendant 24 h et tamisé à 0,2 mm [1].

II.4. Cinétique d'adsorption

II.4.1. Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : ratio solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc. Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Coût relativement faible ;

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est influencé par plusieurs paramètres un peu différents des conditions réelles sur site [2].

II.4.2. Etude cinétique d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse de Saf-Saf

Au cours de notre travail, nous avons étudié l'influence de certains paramètres liés au milieu [température, agitation, concentration et pH] sur les cinétiques d'adsorption des métaux sur notre matériau. La quantité du métal adsorbée par l'adsorbant est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et instantanée de la solution.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

Où :

q_t : la quantité fixée de métal (mg.g^{-1}),

C_0 : concentration initiale du métal (mg.L^{-1}),

C_t : concentration instantanée du métal (mg.L^{-1}),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

II.5. Techniques Expérimentales

Le matériau a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses mécaniques, physico-chimiques à savoir :

- Analyse granulométrique,
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR),
- Microscopie électronique à balayage (MEB),
- Mesure des surfaces spécifiques par (BET),
- Analyses thermogravimétrie (ATG),
- Mesure de la capacité d'échange cationique.

Les concentrations des métaux lourds ont été déterminées par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Tableau II.1. Caractéristiques des différents produits chimiques.

produits	Fournisseurs	Pureté (%)	Caractéristiques	
			Masse molaire (g/mol)	Densité
Nitrate de Cadmium tétrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	308,42	/
Nitrate de Cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	291,02	/
Nitrate de Chrome nonahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH	99	400,15	/
Nitrate de Cuivre pentahemihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	99	232,59	/
Nitrate de Fer nonahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	404	1,68
Nitrate de Manganèse hydraté $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	178,95	/
Nitrate de Nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	99	290,79	2,05
Nitrate de Plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	SIGMA ALDRICH	99	331,21	4,53
Nitrate de Zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	297,48	/
Acide Nitrique HNO_3	SIGMA ALDRICH	90	63,01	1,48
Nitrate de sodium NaNO_3	SIGMA ALDRICH	99	84,99	/
Chlorure de cobalt hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH	98	237,93	/

II.5.1. Analyse Granulométrique

a. Principe

L'analyse granulométrique par sédimentation s'adresse à des échantillons des sols ne contenant que des éléments de diamètre inférieur à 100 μ m, c'est-à-dire ce qui est désigné sous l'appellation de sols fins. Elle complète l'analyse granulométrique par tamisage qui est limitée aux grains de diamètre supérieur à 0,063 mm. L'analyse granulométrique a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales, constituant ce matériau, la détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains argileux au sein du liquide, la vitesse de précipitation dépend de la grosseur des particules [3].

La méthode se résume dans le suivi de la variation de la densité de la suspension au cours du temps. Ce calcul s'effectue en utilisant la loi de **Stockes** qui donne la vitesse de chute des particules sphériques dans un liquide. Celles-ci sont soumises à la force de pesanteur. La chute de ces particules se fait à vitesse constante et s'exprime par la relation suivante :

$$D^2 = \frac{18\eta V}{\rho_s - \rho_1} \quad (2)$$

Avec :

V : vitesse de chute des particules. Celle-ci s'exprime par le rapport de la hauteur de chute, exprimée en mètre, par le temps de chute t, exprimé en secondes,

η : viscosité dynamique de la solution,

ρ_s : masse volumique des particules solides,

ρ_1 : masse volumique de l'eau,

D : diamètre de la particule en mètres.

b. Analyse

Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Géotechnique et Traitement des Eaux Faculté de Technologie à l'université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen. Elle permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 μ m [4].

II.5.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

a. Principe

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres... etc.

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques

b. Analyse

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [5].

Cette opération consiste à prélever une quantité de 10 g d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon. L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Oxford (MDX1000) au laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf.

II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

a. Principe

La diffraction des rayons X sur poudre est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon (30 à 50 mg). Elle met en évidence les équidistances des différents minéraux argileux et identifie les différents minéraux qui constituent chaque échantillon [6]. La diffraction aux rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) vont engendrer un faisceau qui pourra être détecté [7]. A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la **loi de Bragg**.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

Où :

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction, λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé, d: distance réticulaire, θ : angle de diffraction.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux [8]. Le matériau est déposé sur des lames de verre et on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

b. Analyse

Le diffractogramme est enregistré sur un diffractomètre en poudre **Rigaku Miniflex 600 instrument** à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 50° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) réalisés au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen.

II.5.4. Analyse par Spectroscopie infra-rouge (TFIR)

a. Principe

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [9-10]. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

b. Analyse

Les spectres IR ont été enregistrés entre $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre modèle **Spectrum Two (version 10.4.1) Perkin-Elmer** à transformée de Fourier au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen.

II.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour obtenir des images à la surface des échantillons. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons

produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [11].

b. Analyse

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de modèle **HITACHI TM1000-Swift-ED** couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX. Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 40 kV par pas de 1 kV au Laboratoire de Microscopie de la faculté des sciences à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. Les photographies obtenues en microscope électronique à balayage avec des grossissements différents, ont été effectuées sur une poudre fine de l'argile.

II.5.6. Mesure de la surface spécifique par (BET)

a. Principe

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller en 1938) [12]. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote [13,14]. Le tracé de l'isotherme se fait en portant le volume adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 où :

P : la pression de vapeur de l'adsorbat dans les conditions de l'analyse,

P_0 : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption.

V : volume adsorbé par gramme de solide à la pression P

La surface spécifique est déterminée à partir du volume des molécules de N_2 nécessaires pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire V_m , calculée à partir de la pente de la droite

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (4)$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{C-1}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

V_m : volume nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, C : paramètre caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

Si le modèle est valide, le tracé de l'équation BET dans le domaine de pression $0.05 < P/P_0 < 0.35$ est une droite du type $y = a.x + b$. La détermination de a et b de cette droite permet d'accéder aux valeurs de C et V_m .

$$C = \left(\frac{a}{b}\right) + 1 \quad , \quad V_m = \frac{1}{a + b}$$

La surface spécifique ($m^2 g^{-1}$) est alors donnée par la relation :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot A_m \quad (6)$$

n : nombre de moles de gaz contenues dans la monocouche, égal à V_m/V_M ,

V_M : volume occupé par une molécule d'azote,

N : nombre d'Avogadro,

A_m : surface recouverte par la molécule d'azote adsorbée.

Généralement, dans le cas de l'adsorption d'azote à 77 K, la valeur utilisée pour la surface occupée par une molécule d'azote est $A_m(N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$ [15].

b. Analyse

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil **NOVA 1000e (Quantachrome instrument)** au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen.

L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure il subit un dégazage sous vide à 250 °C pendant 2h, la cellule est placée dans la partie d'analyse pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide (-70°C). Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui contient l'échantillon et l'analyse est lancée. Cependant, le temps de l'analyse dépend de la nature et la masse d'échantillon introduite dans la cellule.

II.5.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a. Principe

L'analyse thermogravimétrique a pour objet d'enregistrer en continu la variation de la masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique, basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. ATG constitue une méthode de mesure du degré d'avancement d'une réaction et permet de caractériser la vitesse des réactions hétérogènes de substances solides, du moment qu'elles s'accompagnent d'une variation de masse [16,17]. Plusieurs facteurs interviennent pour contrôler la perte de masse, notons par exemple, les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires. Pour mieux comprendre l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température, certaines grandeurs doivent être définies :

Le degré d'avancement α :

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (7)$$

Avec :

m_0 : La masse initiale, m_t : La masse à un instant t , m_f : La masse finale

Le pourcentage de la perte de masse $\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100$ (8)

b. Analyse

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil **ATG Q50 V6.7 Build 203** au Laboratoire Analyses et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) Université d'Evry Val d'Essonne Paris-France. L'échantillon d'argile, placé dans une nacelle en platine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température. La vitesse de montée est de 10°C par minute (température allant de 20°C jusqu'à 800°C). Pour atteindre l'équilibre, l'analyse se termine par un palier de 40 minutes.

II.5.8. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

a. Principe

La capacité d'échange cationique est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. La CEC des minéraux argileux est exprimée en meq/100g.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de Mantin et Glaeser [18] utilisant le cobalthexamine. Cette méthode, basée sur une mesure colorimétrique, permet de déterminer dans le surnageant, au moyen d'un spectromètre UV-visible, la concentration en $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ non retenue par l'argile à partir de l'absorbance. la capacité d'échange cationique est déterminée comme suit :

$$CEC = (C_i - C_f) \left(\frac{V}{m}\right) \times 100 \quad (9)$$

Avec:

CEC : exprimée en meq/100 g matériau,

C_i : concentration initiale de cobalt (II) (0.05N),

C_f : concentration finale de cobalt (II),

V : volume de solution (ml),

m : masse d'échantillon en (g).

b. Analyse

Dans notre travail, un mélange de 1 g d'argile et de 15 ml de la solution de cobalthexamine ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) est maintenu sous agitation pendant 4 h. Après filtration, on récupère le surnageant dont on mesure la concentration finale (C_f) de la solution de cobalthexamine à partir de l'absorbance enregistrée à 470 nm à l'aide de spectrophotomètre UV/Visible de **perkin-elemer (Lambda 25)** au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, en utilisant la loi de Beer-Lamber. La quantité de cobalthexamine retenue par 1g d'argile est déterminée par la différence de concentrations initiale et finale.

II.5.9. Mesure de pH de point de charge nulle (pHpzc)

a. Principe

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Pour déterminer le pH_{pzc} nous avons utilisé la méthode de dérive du pH de Jin et Row, 2005 [19].

b. Analyse

La méthode consiste à placer 50 ml de solution de KNO_3 0,1 mol/L en flacons fermés, le pH initial des solutions a été varié entre 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,5g d'échantillon de matériau argileux. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne pH final = pH initial.

II.5.10. Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type PERKIN-ELEMER PinAAcle 900H au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, il s'agit de spectrophotomètre avec une atomisation en flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ. C'est une technique d'analyse plus précise et la plus employée. Elle étudie l'absorption de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit l'énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre.

a. Principe

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'adsorption d'un atome libre en vapeur de l'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique pour se mettre un état excité. Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Loi de Beer-lambert

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times l \times c \quad (10)$$

Avec

A: Absorbance, I_0 : intensité initiale, I: intensité finale, ε : coefficient d'adsorption, l: longueur de la cellule d'adsorption, c: concentration.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique est une technique utilisée pour le dosage des métaux, il s'agit d'un appareillage qui connaît de bonnes performances et dont les avantages sont les suivants :

- Méthode sélective et universelle ;
- Dosage de faible concentration ;
- Grande sensibilité ;
- Volume d'échantillon très faible ;
- Analyse rapide ;

Cependant quelles que soient les performances de l'appareillage, la qualité du résultat ne sera valable que si la préparation et l'introduction de l'échantillon sont correctement effectuées. Les solutions servant à tracer les courbes d'étalonnage de chaque type d'élément métallique ainsi que les paramètres de mesure sont présentées sur le tableau suivant :

Tableau II..2. Solution d'étalonnage des métaux lourds.

Métal	Solution I (ppm)	Solution II (ppm)	Solution III (ppm)	Solution IV (ppm)	Longueur d'onde λ (nm)	Maximum de linéarité à (ppm)
Cd(II)	2	1,5	1	0,5	326,1	2
Co(II)	3	2	1	0,5	240,73	3.5
Cr(III)	5	4	3	1	357,87	5
Cu(II)	5	4	3	1	327,4	5
Fe(II)	5	4	3	1	372	5
Mn(II)	5	4	3	1	279,83	5
Ni(II)	2	1,5	1	0,5	232	2
Pb(II)	20	15	10	5	283,3	20
Zn(II)	1	0,75	0,5	0,25	213,9	1

Un exemple des courbes d'étalonnage pour les différents métaux lourds utilisés dans ce travail :

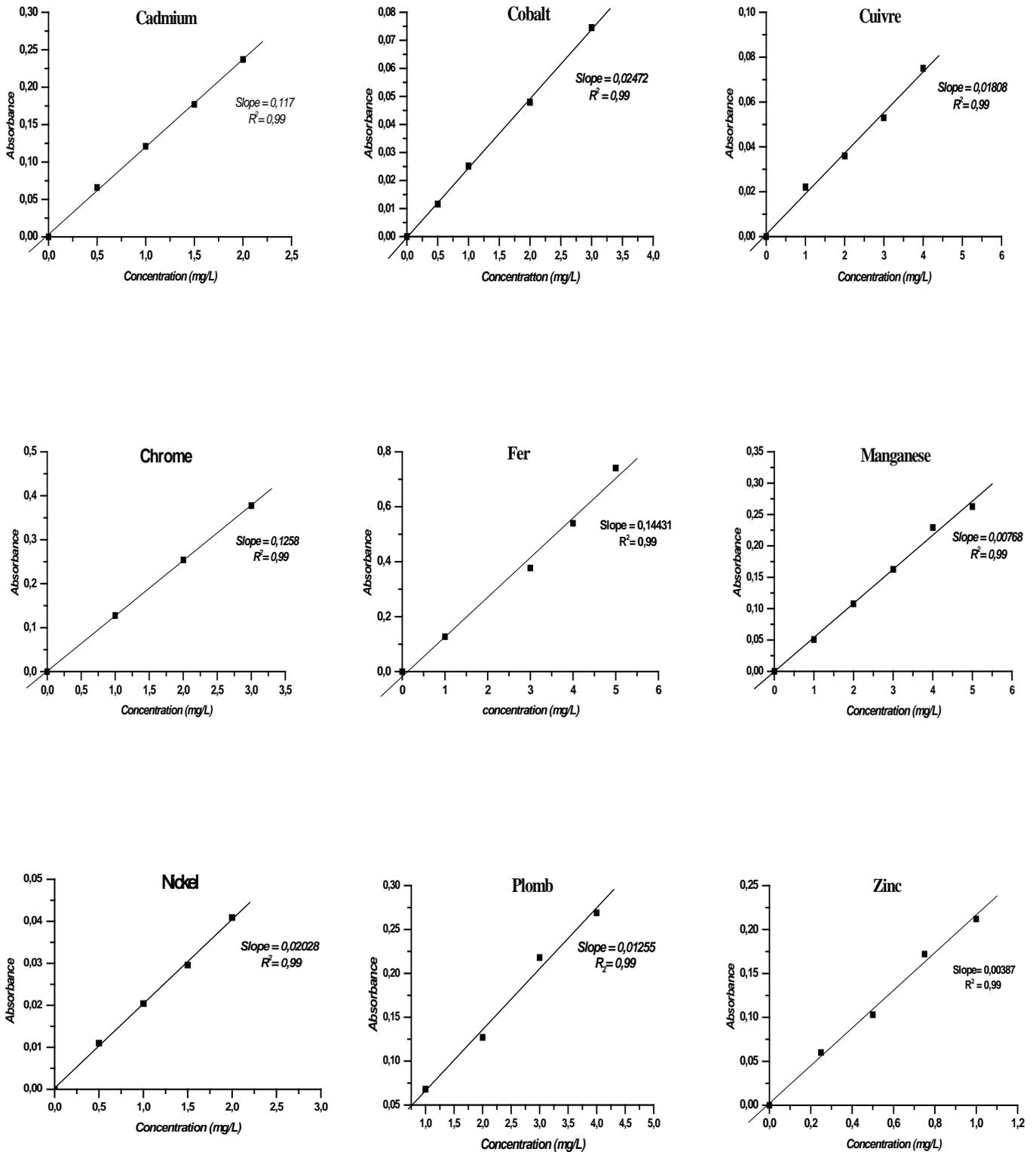


Figure II. 2: courbes d'étalonnage des ions Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Fe(II), Pb(II) et Zn(II)

Références

- [1]: M. Jiang, X. Jin, X. Lu, Z. Chen, *Desalination*, 252, **2010**,33-39.
- [2]:K. Tizaoui, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Algériennes ». mémoire de Magister, Université de Tlemcen-Algérie **2013**.
- [3]: CH. Abdellaoui, « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de Magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie **2007**.
- [4]: Géotechnique, Essais de reconnaissance des sols. Bulletin de l'Association Française de Normalisation **1999**.
- [5]: Ouahes R. **1990**. Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France.
- [6]: Moore D. M and Reynolds R. C. **1997**. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition, Oxford University Press.
- [7]: W.E. Worrall. Clay and ceramicraw materials. Edition Elsevier, London **1986**.
- [8]: B. Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de Doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie **2009**.
- [9]: A. Horn, Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York **1998**.
- [10]: A. Lecloux, Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin **1981**.
- [11]: N. Ameur, « Préparation de nano matériaux a base d'or et de fer application en réactions d'oxydation allylique d'oléfines » Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie **2014**.
- [12]: R. Bouri, « Elimination des métaux lourds sur matériaux mésoporeux » Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie **2016**.
- [13]: Davies S.N and De Wiest R.C.M. Hydrogeology. Edtion Wiley, New York. **1966**.
- [14]: Manceau M., Schlegel M., Chateigner D., Lanson B., Bartoli C and Gates W.P. *Clay Minerals*, 9, **1999**, 69-76.
- [15]: Horn A. **1998**. Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- [16]: Thermal Analysis, 3rd Edition, W. Wendlandt, John Wiley and Sons USA. **1986**
- [17]: Williams, pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyres components. *Fuel*, 74, **1995**, 1277.
- [18]: I. Mantin et R. Glaeser. Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bulletin du Groupe Français des Argiles* 50, **1960**, 83-88.
- [19]: Y.Jin and K.H. Row, Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polyme, *Korean J. Chem. Eng.*, 22, (2), **2005**, 264 -267.

CHAPITRE III
CARACTERISATION DE
MATERIAU



Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats de caractérisations conduits sur le matériau utilisé dans notre étude l'argile de Saf-Saf.

III.1. Localisation du site

Le Centre de Stockage des déchets du grand groupement de Tlemcen se situe sur le tiers médian du versant oriental du "Djebel El Hadid" avec une altitude de 620 mètres dans la partie supérieure du dit versant et de 590 mètres dans sa partie inférieure. D'une manière générale, le centre est situé à l'est du chef-lieu de wilaya à une distance de 07kilomètres sur la route RN2 menant vers Bensekrane.



Photo III.1: Situation géographique de CET Saf-Saf.

Les matériaux pour la construction de la barrière étanche du CET proviennent essentiellement de la zone d'emprunt dit "Carrière El Guettera" qui se trouve à environ 04 kilomètres du CET Saf-Saf.

III.2.Caractérisation

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés. Pour cela, le matériau a été caractérisée par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la composition chimique, la granulométrie, la diffraction des rayons X, l'infra-rouge, la mesure des surfaces spécifiques, la thermogravimétrie et la mesure de la capacité d'échange cationique.

III.2.1. Analyse Granulométrique

La figure.III.2 représente la courbe granulométrique du matériau étudié.

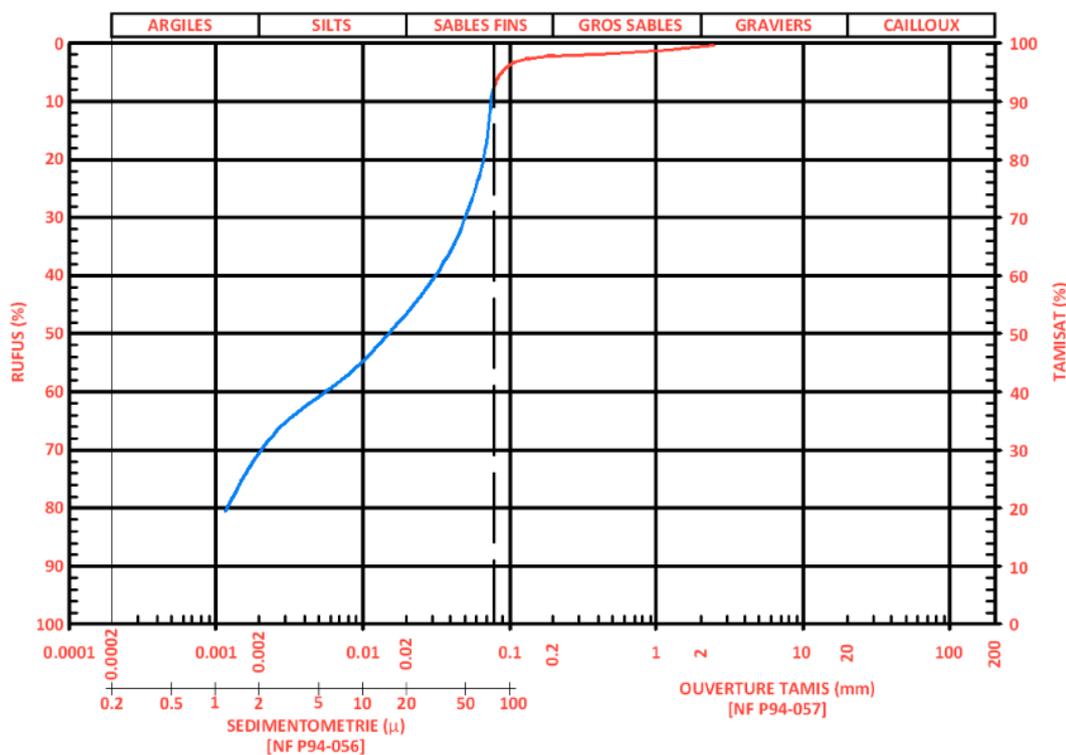


Figure III.2 : Courbe granulométrique de matériau étudié.

Les résultats des analyses granulométriques par sédimentation indiqués que l'argile de Saf-Saf possède une granulométrie très fine; environ 93 % des grains ont un diamètre inférieur 80 μm . Avec un indice de plasticité de l'ordre de 30% avec une teneur en CaCO_3 qui vaut 28.3%. D'après les résultats on peut classifier notre sol comme une argile marneuse très plastique d'une couleur jaune à verdâtre (classification USCS/LCPC des sols) [1]. La masse volumique des grains solides de cette argile ρ_s est de 2600 g/cm^3

III.2.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants de l'argile en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques. Le tableau III.1 Représente les résultats d'analyse de la composition chimique de l'argile marneuse de Saf-Saf.

Tableau III.1 : composition chimique de l'argile étudiée.

% massique	Argile Marneuse de Saf-Saf
SiO₂	39,71
Al₂O₃	12,56
Na₂O	0,001
CaO	13,02
K₂O	1,73
MgO	2,61
Fe₂O₃	4,85
SiO₂/ Al₂O₃	3,16

Le pourcentage de la Silice et de l'Aluminium est très important, ceci indique que le matériau fait partie des micas de groupe de minéraux argileux, compare avec les travaux de kalinowsk et al [2]. Ainsi que pour le Calcium qui est relativement élevé, notre matériau est riche en calcite (CaCO₃), caractérise par un pourcentage relativement important.

Le rapport Alumine/Silice, renseigne sur la perméabilité du matériau, plus ce rapport est grand plus la perméabilité est importante [3]. Dans notre cas, ce rapport est petit $Al_2O_3/SiO_2 = 0,30$.

Le rapport molaire $SiO_2/ Al_2O_3 = 3,16$ (substitution maximale de Si^{4+} par Al^{3+}) est supérieure à la valeur classique des bentonites qui est de 2,7. Cette différence indique la présence de Quartz libre dans la fraction argileuse en grande proportion [4]. La composition globale des autres oxydes (Fe₂O₃, MgO, K₂O et Na₂O) atteint un pourcentage de 9,20 ce qui montre que notre argile contenant des impuretés [5].

II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans notre matériau. La figure.III.3. Représente le spectre de diffraction des rayons X de l'argile de Saf-Saf.

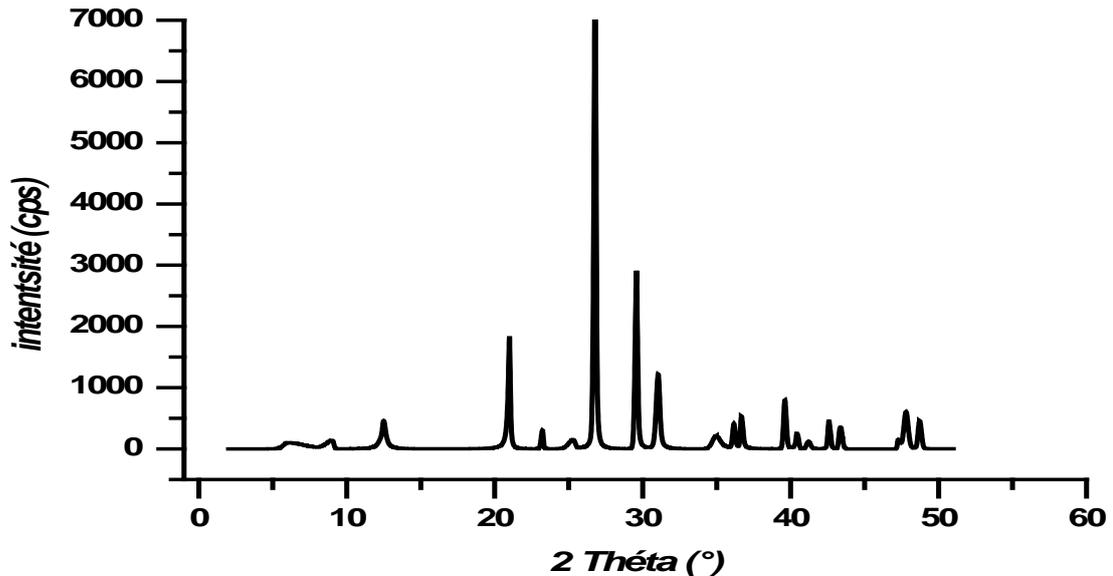


Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X de l'argile étudiée.

Le diffractogramme (figure III.3) de l'argile de Saf-Saf montre qu'il s'agit d'un matériau nettement cristallisé. L'étude de ce diffractogramme révèle que l'argile de Saf-Saf est caractérisée par plusieurs pics importants, le premier est situé à $14,75 \text{ \AA}^\circ$ (110) caractérise l'argile étudiée, les pics à $9,79 \text{ \AA}^\circ$ (300), $7,077 \text{ \AA}^\circ$ (010) correspondent au Feldspath, $4,22 \text{ \AA}$ (100), $3,32 \text{ \AA}$ (101) correspondent au quartz, les deux autres sont à $3,01 \text{ \AA}$ (103) et à $2,87 \text{ \AA}^\circ$ (104) correspondent aux calcite magnésium et Dolomite respectivement [6,7]. Le tableau III.1 regroupe les caractéristiques de l'échantillon étudié (distance inter-réticulaires, les angles de diffraction)

Pour la composition minéralogique, il ressort des résultats obtenus que : L'argile marneuse de Saf-Saf renferme dans sa structure proche de **Biotite** comme constituant principal. Le diffractogramme (figure.III.3) indique aussi la présence de quartz, feldspath, Calcite et dolomite.

Tableau.III.2 : Angles de Diffraction et distance inter-réticulaires d'argile étudiée.

	Montmorillonite	Feldspath		Quartz		Calcite Magnesium	Dolomite
2θ (°)	5,99	9,03	12,48	20,99	26,78	29,58	31,038
d (Å°)	14,75	9,79	7,087	4,228	3,325	3,017	2,878
Plans hkl	110	300	010	100	101	103	104

III.2.4. Analyse par Spectroscopie infra-rouge (TFIR)

Le spectre obtenu été enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} , L'échantillon est été analysé sous forme une poudre en utilisant une pastille de KBr. Le spectre IRTF présente les caractéristiques suivantes [8,9, 10]:

- ✓ Une bande large située à 3621 cm^{-1} caractérise les vibrations de valence des groupements O-H (fonction hydroxyle) de l'eau de constitution,
- ✓ Un épaulement situé à 3425 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite,
- ✓ Une autre bande moyenne s'étale a 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets,
- ✓ La présence de la liaison C-O se traduit par un pic très faible à 1431 cm^{-1} ,
- ✓ La bande caractéristique de la calcite se situe vers 1385 cm^{-1} ,
- ✓ Une bande d'adsorption située au-dessous de 1100 cm^{-1} , environ 1032 cm^{-1} caractéristique des silicates.
- ✓ A 914 cm^{-1} , on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al. Cette vibration se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si-O-Al, on observe une bande à 873 cm^{-1} , attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.
- ✓ Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 469-523 cm^{-1} ,
- ✓ Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 798, 799, 712 et 694 cm^{-1} elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

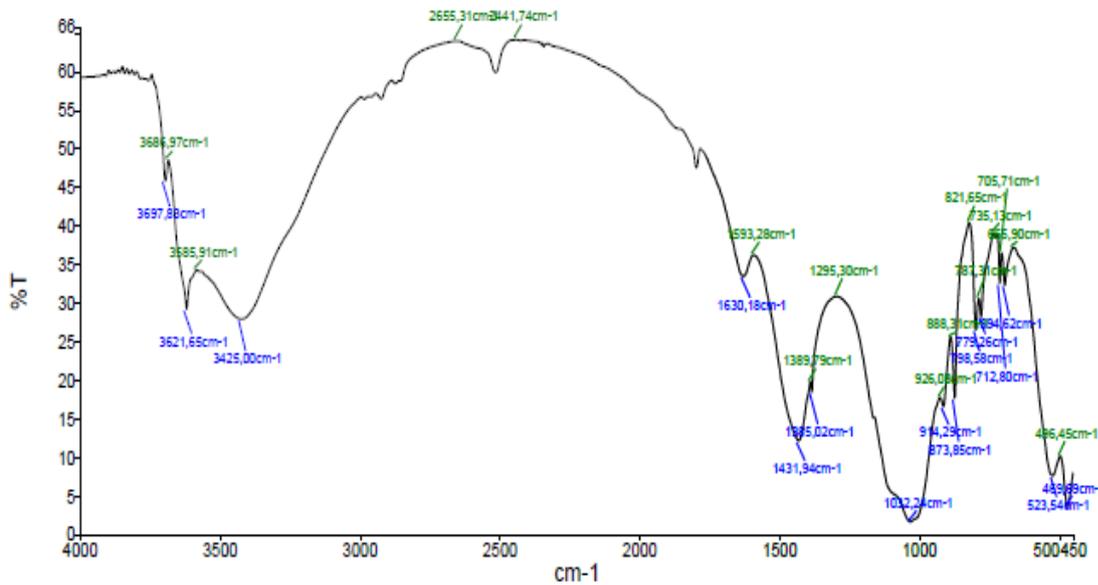


Figure III.4: Spectres infra rouge d'argile de Saf-Saf.

Tableau III.3 : Les principales bandes d'absorption IR (cm⁻¹) d'argile étudié.

Bandes assignments	Fréquences (cm ⁻¹)
ν_{OH} élongation (H ₂ O)	3621, 3425
ν_{OH} déformation (H ₂ O)	1630, 1378
ν_{SiO} élongation dans le plan	1032
Quartz	798,779, 712, 694
δ_{Si-O-M}^{VI} (M= Al, Mg, Fe)	523, 469

III.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) montre des images de l'argile de Saf-Saf qui nous permettent de visualiser la morphologie et la distribution de ses grains. Nous remarquons que les particules de cette argile sont divisées en deux catégories :

- ✓ L'une contient de gros grains.
- ✓ L'autre est constituée de particules de petites tailles qui forment des agrégats avec une porosité hétérogène avec des amasses blanche confirme la présence des carbonate.

L'observation de ces agrégats, à faible agrandissement, montre que cette argile est composée de particules de tailles différentes variant de 10 à 30 μm (Figure III.5).

Le spectre à dispersion en énergie des rayons X (EDX) confirme la présence de la silice (Si) et l'aluminium (Al), on remarque une présence faible de fer (Fe) (figure III.6)

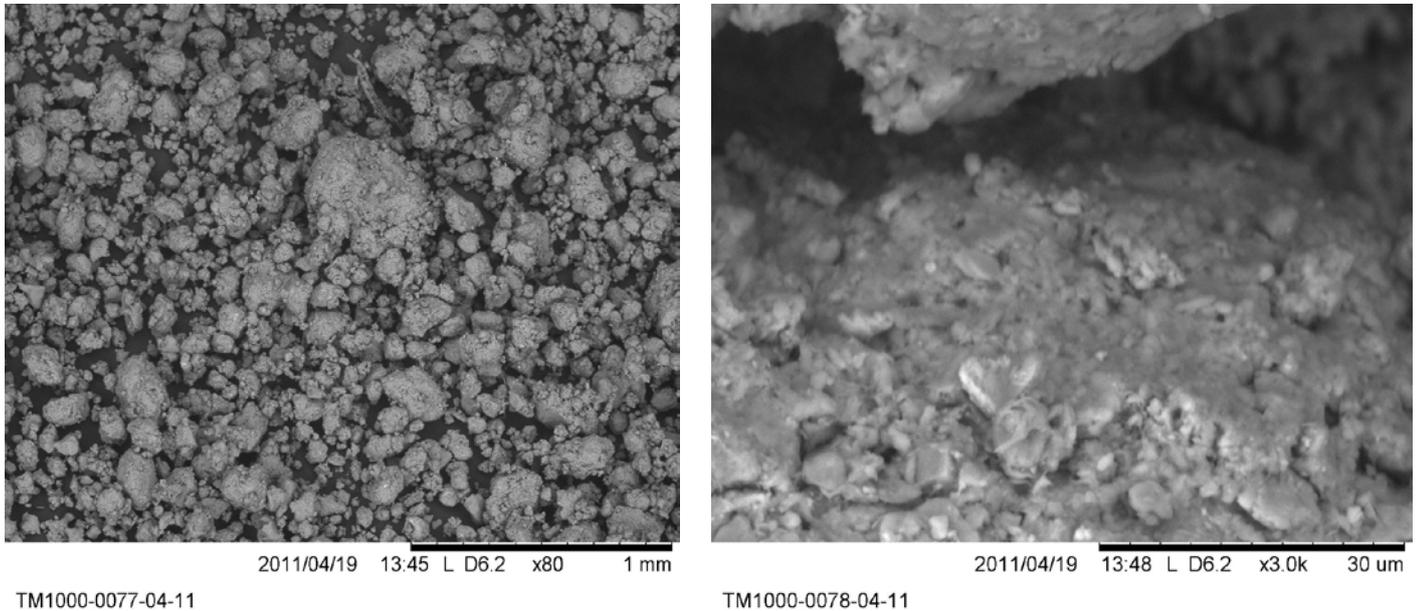


Figure III.5 : observation au microscope électronique à balayage de l'argile Saf-Saf.

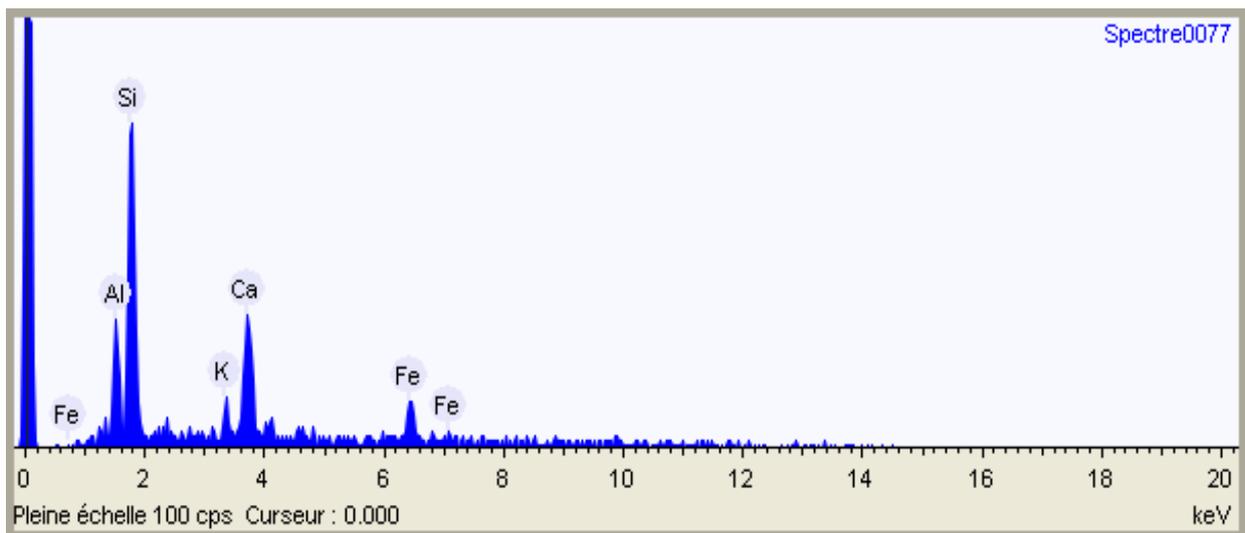


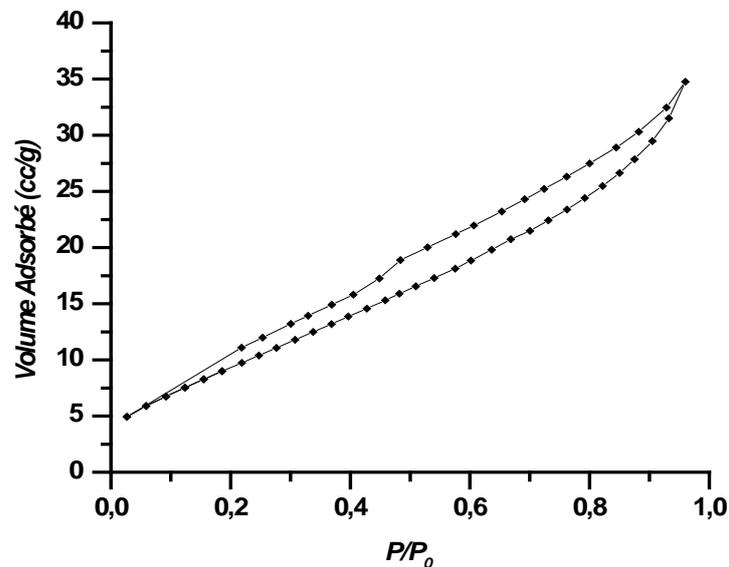
Figure III.6 : courbes caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Tableau III.4: pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Elément	% massique
Aluminium	12,8
Silicium	37,6
Potassium	6,0
Calcium	22,3
Fer	21,3

III.2.6. Mesure de la surface spécifique par BET

La mesure de surface spécifique, la détermination du volume poreux ; ainsi que les diamètres des pores de argile de Saf-Saf sont tous effectués par analyse BET. Les figures III.7 et III.8 représentent l'isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77K et la distribution des tailles des pores par la méthode de BJH [11].

**Figure III.7:** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argile Saf-Saf.

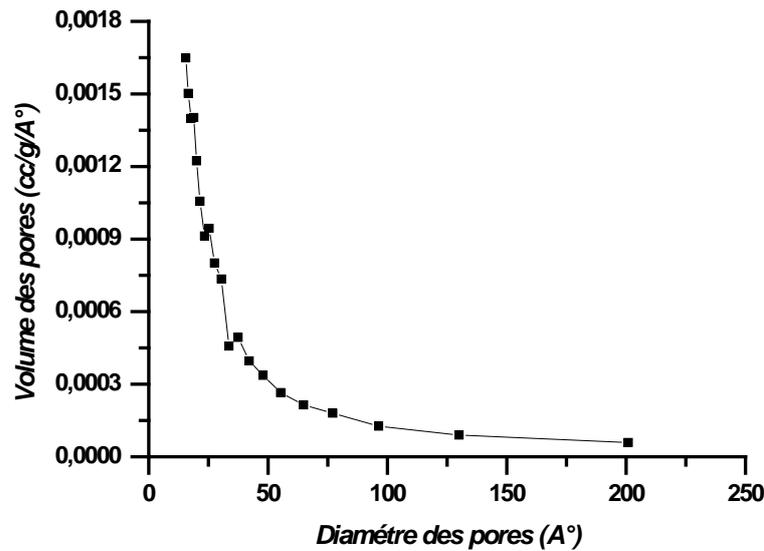


Figure III.8 : courbe de distribution de la taille des pores d'argile de Saf-Saf déterminés par la méthode BJH.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'échantillon étudié est présentée dans la figure III.7. La courbe est presque semblable et peut être incluse dans le type IV (propriété caractéristique des solides mésoporeux) selon la classification d'IUPAC avec une boucle d'hystérésis importante de type H4, indique la présence des micropores [12,13], Cette boucle est à faible pression ($0,2 < P/P_0 < 0,9$) montre que le matériau possède des agrégats générant des pores en fentes de taille de forme uniforme [14,15].

Les caractéristiques texturales d'argile de Saf-Saf regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III. 5 : Caractéristiques texturales d'argile de Saf-Saf.

Matériau	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{BJH} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume poreux (cc/g)	Diamètre des pores (Å)
Argile de Saf-Saf	38,03	24,64	0,045	15,51

La surface spécifique du matériau étudié, déterminée par la méthode de BET, est de l'ordre de $38 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur importante comparée à celle des argiles reportées dans la littérature [16,17]. La distribution du volume poreux a été déterminée selon la méthode de BJH et représentée par la courbe illustrée par la figure III. 8. Cette courbe présente une population dont le diamètre moyen de la principale distribution est $15,51 \text{ Å}$ caractéristique d'une surface mésoporeuse de matériau étudié.

III.2.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La courbe d'analyse thermogravimétrique d'argile étudiée montre une allure caractérisée par deux pertes de masse, une première entre 200 et 280°C et une seconde à partir de 550°C (Figure III.9). La première est attribuée à une perte due à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile, que l'on qualifie d'eau d'hydratation. Il s'agit d'une eau physisorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interfoliaires. Tandis que la seconde correspond à la libération d'eau formée par la condensation des groupements silanol (Si-OH), il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets de phyllosilicates (eau structurale) [18-20].

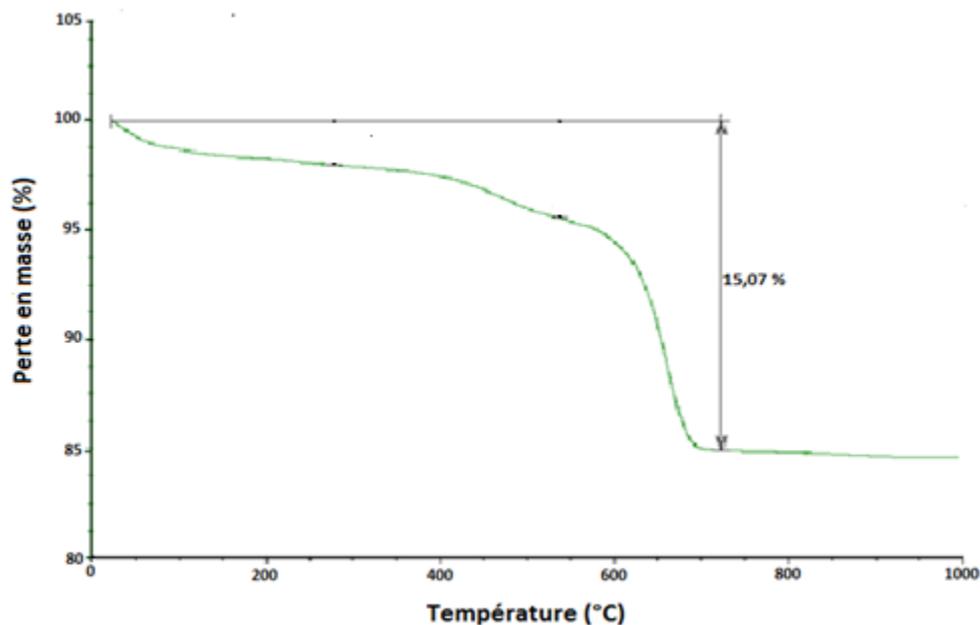


Figure III.9 : Courbe thermogravimétrique d'argile de Saf-Saf.

Les pertes de masses associées à chacun des trois domaines de température sont reportées dans le tableau III.5. Celles enregistrées dans le domaine de température qui s'étend de l'ambiante à 280°C de 2,02 % sont attribuées à la désorption de l'eau de surface. Le second domaine à 580 °C de 5,68 % est caractérisé par une perte de masse importante liée à la dégradation de la matière organique surtout celle de phyllosilicates [21,22].

Au-delà de 700°C, nous notons une perte de masse moins importante relative au départ de l'eau lors des transformations structurales. Le traitement thermique de notre matériau présente deux paliers endothermiques qui s'étend de 200 à 750°C. Le pourcentage de la perte de masse totale est de l'ordre de 15,07 %

Tableau III.6 : les pertes de masses d'argile utilisée.

Argile Saf-Saf	
1^{ère} perte de masse	2,02 % à 280°C
2^{ème} perte de masse	5,68 % à 550 °C
La perte de masse totale	15,07 %

III.2.8. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique des argiles est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [23]. La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) d'argile de Saf-Saf est de 48 meq/100 g.

Dans le but de comparer l'argile étudiée par rapport à des échantillons de référence, le tableau III.6 présente les valeurs de la capacité d'échange cationique pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées. La valeur de CEC montre que l'argile de Saf-Saf se situe à l'intervalle pour une argile de type illite ou chlorite.

Tableau III.7 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques. [24].

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

III.2.9. Détermination du Point de Charge Zéro (PZC) de matériau

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OH^- s'annule [25]. (Sposito, 1989).

Les résultats de la méthode pour la détermination des pH_{PZC} sont visualisés sur la figure III.10. Le point de charge nulle a été estimé à $pH \sim 8,5$ pour l'argile marneuse de Saf-Saf, la première partie de la courbe entre le pH initial 2 et 4 indique que le pH final de la solution augmente avec l'augmentation du pH initial, ceci peut être expliqué par la consommation ions H^+ introduits en solution par la surface du solide. A partir de pH initial 4 jusqu'à pH 7 la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses c'est à dire que le pH final de la solution est stable. En effet, tous les ions H^+ introduits en solution sont consommés par la surface du solide jusqu'à saturation des sites, puis il y a une augmentation de pH final de la solution à partir de pH initial 8. Cette partie correspond à la saturation de la surface par les ions OH^- , tous les ions OH^- introduits restent alors en solution.

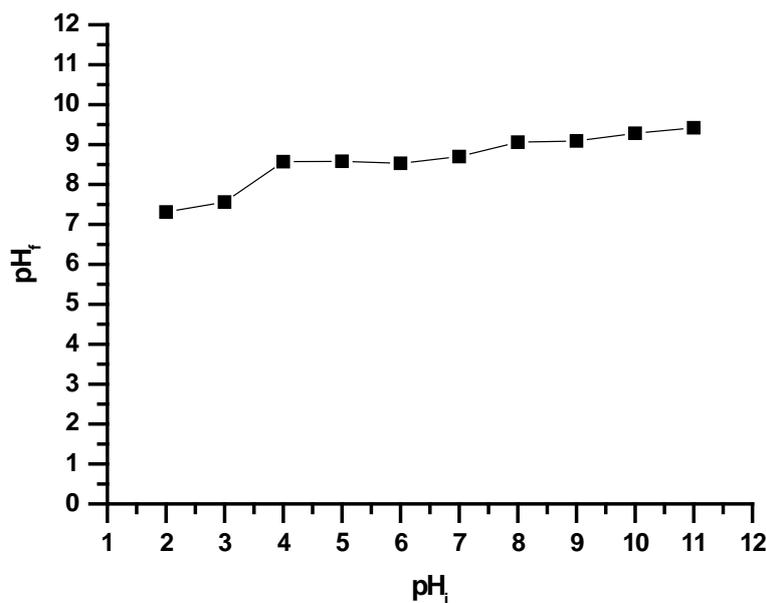


Figure III.10 : Détermination pH_{PZC} de l'argile de Saf-Saf.

III.2.10. Résultats physico-chimique d'argile étudiée

Les résultats de caractérisation physico-chimique et mécanique de matériau étudiée sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III. 8 : Identification physico-chimique et mécanique de matériau étudié [1].

Identification physique		Argile Saf-Saf	Norme
Granulométrie			NF P 94-041
Gravier	(%)	1	
Sable	(%)	45	
limon	(%)	24	
Argile	(%<2 μ m)	30	NF P 94-057
	(%<80 μ m)	93,3	
d_{10}	(μ m)	~0,001	
d_{60}	(μ m)	0,0235	
d_{60}/d_{10}		0,04	
Limite d'Atterberg			NF P 94-051
Liquidité ω_L	(%)	51	
Plasticité ω_P	(%)	22	
Indice de plasticité I_P	(%)	29	
Densité des grains solides (γ_s/γ_w)		2.600	NF P 94-054
Size	(nm)	446	
Potentiel Zeta	(mV)	0,176	
Identification chimique			
pH		8,011	
Conductivité	(mS/cm)	0,0645	
Teneur de CaCO ₃	(%)	28,3	NF P 94-048
Teneur de sulfate	(mg/kg)	0,156	
Teneur de chlorure	(%)	0,468	
Teneur de matière organique (%)		3,05	NF P 94-055

Identification mécanique			
<i>Proctor normal</i>			
γ_d/γ_w		1,583	<i>NF P 94-093</i>
w_{opt}	(%)	14	
<i>Cisaillement direct</i>			
<i>Cohésion C</i>	(kPa)	244	<i>NF P 94-071-1</i>
<i>Angle de frottement ϕ</i>	(°)	16	

Conclusion

A l'aide de plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques et minéralurgiques nous avons pu identifier une argile marneuse de Saf-Saf dans le but de valoriser un nouveau support solide naturelle a fin de facilité explication des phénomènes et des interactions mis en jeux au cours de traitement des eaux métallifères. Les résultats exposés dans ce chapitre montre que :

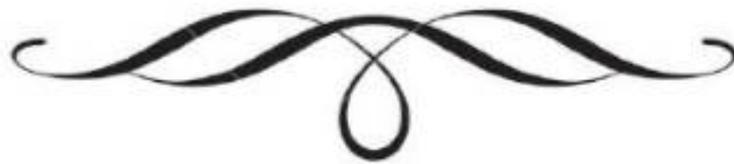
- L'analyse granulométrique par sédimentation indiqués que l'argile possède une granulométrie très fine; environ 93 % des grains ont un diamètre inférieur ($D < 80\mu\text{m}$).
- L'analyse métallurgique montre que le matériau classe dans la catégorie des smectites puisque il est constitué majoritairement de Montmorillonite en présence d'autres espèces minérale : calcite, dolomite et quartz.
- Le traitement thermique de notre matériau présente deux paliers endothermiques qui s'étendent de 200 à 750°C indiquent que l'argile a une stabilité thermique importante est que la structure de support ne se détruisent pas à des températures élevées.
- la mesure de la surface spécifique par BET et la capacité d'échange cationique CEC indique que l'argile a une bonne capacité d'échange cationique, la surface de support naturelle est importante par rapport à d'autre supports argileux, explique la bonne rétention des polluants inorganiques et organiques est suggère des améliorations dans l'espace interfoliaires soit par greffage, intercalation,...etc. dans l'objectif d'augmenter la capacité d'échange et l'aire spécifique pour une bonne valorisation de matériau.

Références

- [1]: A. Derras, « comportement des centres de stockage de déchets » mémoire de Magister en Génie Civil de l'université de Tlemcen-Algérie **2011**.
- [2]: B.E. kalinowski, P. Schweda, *Geochimica et Cosmochimica Acta Journal*, 60,(3), **1996**, 367-385.
- [3]: Jarraya I., Fourmentin S., Benzina M., *Journal de Société Chimique de Tunisie*, 12, **2010**, 139.
- [4]:M. Gourouza, A. Zanguina, I. Natatou, A. Boos, *Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat.* 1, Déc, **2013**, 29.
- [5]: Sadki H., Ziat K. et Saidi M., *Journal of Materials and Environmental Science*, 5,(S1) , **2014**, 2061.
- [6]: S. Gammoudi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *Applied Clay Science*, 69, **2012**, 99–107.
- [7]: V. E. Dos Anjos, J. R .Rohwedder, S. Cadore, G. Abate, M.T. Grassi, *Applied Clay Science*, 99, **2014**, 289–296.
- [8]: T.S. Anirudhan, S. Jalajamony, S.S. Sreekumari, *Applied Clay Science*, 65–66, **2012**, 67-71.
- [9]: T.S. Anirudhan, C.D. Bringle, P.G. Radhakrishnan, *Chemical Engineering Journal*, 200-202, **2012**, 149–157.
- [10]: F.A. Dawodu, K. Godfrey Akpomiea, *Journal of Materials Research and Technology* 3(2), **2014**,129–141.
- [11]: F. Belkhadem, A. Maldonado, B. Siebenhaar, J.-M. Clacens, M.J. Perez Zurita, A. Bengueddach, F. Figueras, *Applied Clay Science* 39, **2008**, 28–37.
- [12]: N. K. K. Raj, A. Ramaswamy and P. Manikandan, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 227, **2005**, 37-45.
- [13]: Z. Weng, J. Wang, S. Zhang, C. Yan and X. Jian, *Applied Catalysis a-General*, 339, **2008**,145-150,
- [14]:C. Swalus, B. Farin, F. Gillard, M. Devillers and E. M. Gaigneaux, *Catalysis Communications*, 37, **2013**, 80-84.
- [15]: J.G. Carriazo, *Applied Clay Science*, 67–68, **2012**, 99–105.
- [16] : E. Fujii, M. Ohkubo, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, K. Kawabata, C. Bonhomme, F. Babonneau, *Acta Biomaterialia*, 2, **2006**, 69–74.
- [17] : L. El-Hammari, H. Marroun, A. Laghzizil, A. Saoiabi, C. Roux, J. Livage, T. Coradin, *Organically modified porous hydroxyapatites*, *Journal of Solid State Chemistry* 181, **2008**, 848-854.

- [18]: A. Aouad, M. Benchanâa, A. Mokhlisse, A. Ounas, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75, **2004**, 887–900.
- [19]: K. Benmansour, S. Kara Slimane, A. Benosman, *Desalination and Water Treatment* 57, **2016**, 21071-21082.
- [20]: B. Makhoukhi D, Villemin, M.A, Didi, *Journal of Taibah University of Science*, 10, **2016**, 168–80.
- [21]: A. Mary, L. Bradley, M. Ray, Z. Eugene, V. Aleksey, *Applied Clay Science*, 59–60, **2012**, 115–120.
- [22]: A. Zehhaf, A. Benyoucef, R. Berenguer, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon, *Journal Therm Anal Calorim*, 110, **2012**, 1069–1077.
- [23]: B.Benguella « Valorisation des argiles Algériennes application à l’adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de Doctorat de l’université de Tlemcen-Algérie **2009**.
- [24]: A. Khenifi, Z. Boubarka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, *Adsorption*, 13, **2007**, 149–158.
- [25]: G. Sposito, *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277, **1989**.

CHAPITRE IV
RESULTATS
ET DISCUSSIONS



Introduction

La rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses synthétiques peut avoir lieu par différents mécanismes tels que l'échange d'ions et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds. Ce chapitre est divisé en trois parties, la première partie regroupe les résultats de cinétiques de rétention des métaux lourds Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn par l'argile marneuse de Saf-Saf est étudié l'influence des paramètres sur la cinétique d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont également présentes ainsi que leur modélisation selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich et la détermination de la sélectivité des ions métalliques vis-à-vis l'argile étudié.

Dans la deuxième partie nous avons effectué un plan d'expérience dans le but d'optimiser des conditions opérations de rétention des ions métalliques. La troisième partie nous avons étudié les cinétiques de traitement de rejet (lixiviât) par adsorption sur la même argile.

Partie I : Cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur l'argile de Saf-Saf

La cinétique d'adsorption exprimée comme étant la variation avec le temps de la quantité de cation adsorbée par gramme de support. L'étude expérimentale menée en mode 'batch' a permis de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide en fonction de temps. La capacité maximale d'adsorption est la quantité de polluant retenue à l'équilibre calculée à partir de la concentration du filtrat, obtenue par un dosage utilisant une spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

IV.1. Cinétique d'adsorption

– Effet du temps de contact

Le temps de contact entre deux phases solide/liquide a un effet important sur le taux de transfert de matière, pour étudié cet effet nous avons réalisé une série des expériences qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les figures IV.1 jusqu'au IV.9 représentent l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. On remarque que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur l'argile étudié présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du métal sur l'argile dès les

premières minutes de contact métal–argile suivie d’une augmentation lente jusqu’à atteindre l’état d’équilibre. Cet équilibre est atteint avec une vitesse qui ne dépend pas uniquement de la vitesse de la diffusion des ions ou de la mobilité ionique dans le fluide mais aussi des interactions entre métal–argile [1].

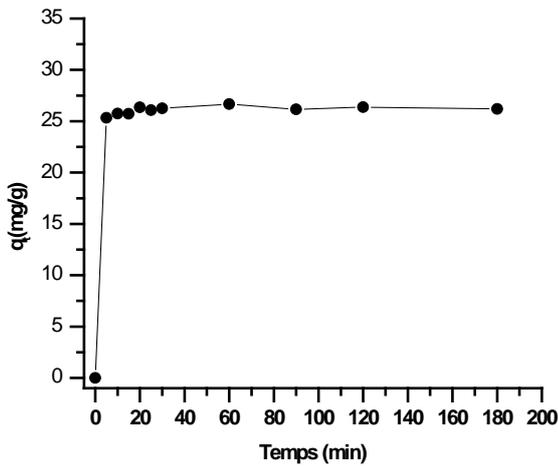


Figure IV.1: Cinétique d’adsorption du Co(II) sur l’argile de Saf-Saf.

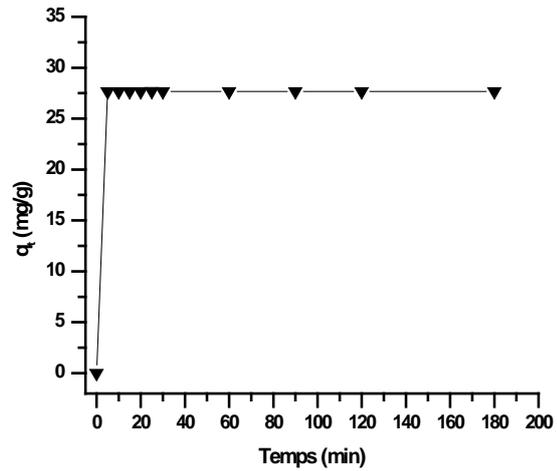


Figure IV.2: Cinétique d’adsorption du Cd(II) sur l’argile de Saf-Saf.

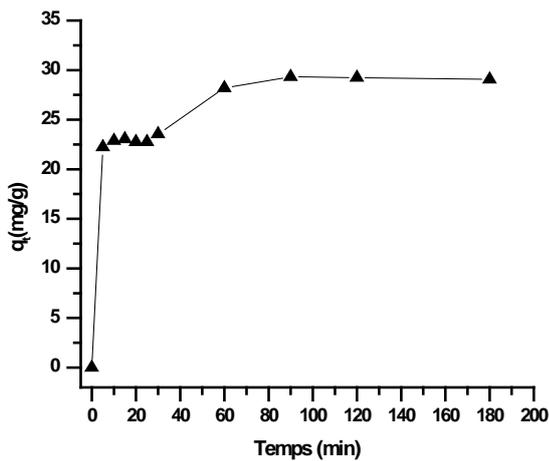


Figure IV.3: Cinétique d’adsorption du Cu(II) sur l’argile de Saf-Saf.

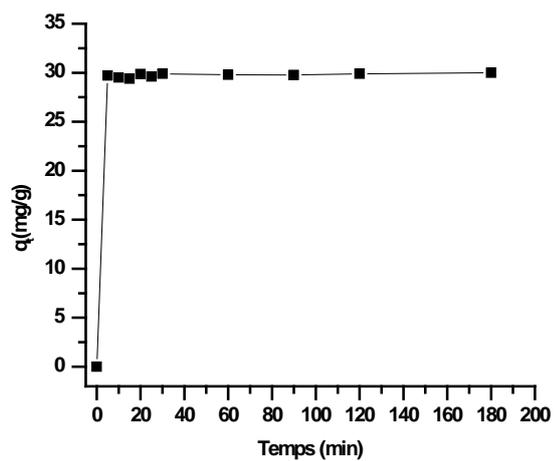


Figure IV.4: Cinétique d’adsorption du Cr(III) sur l’argile de Saf-Saf.

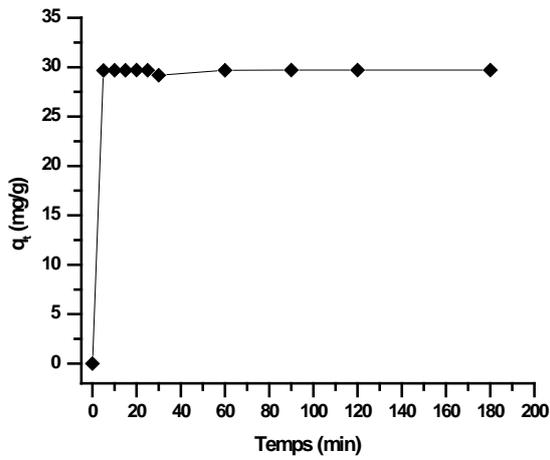


Figure IV.5 : Cinétique d'adsorption du Fe(II) sur l'argile de Saf-Saf.

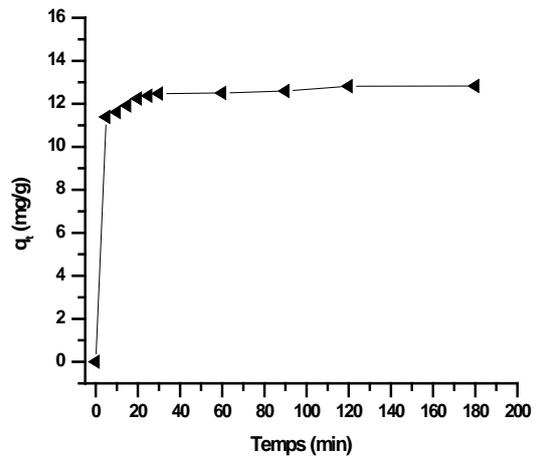


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption du Mn(II) sur l'argile de Saf-Saf.

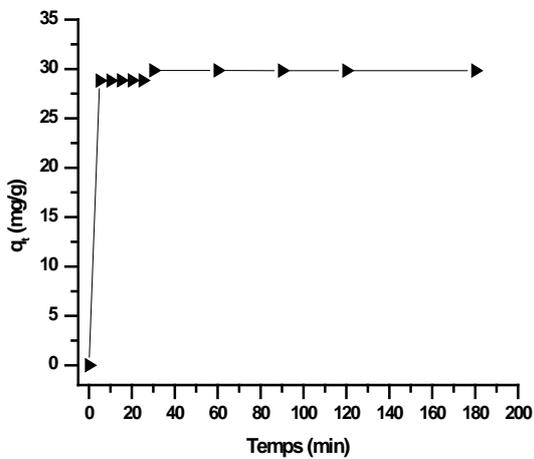


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption du Ni(II) sur l'argile de Saf-Saf.

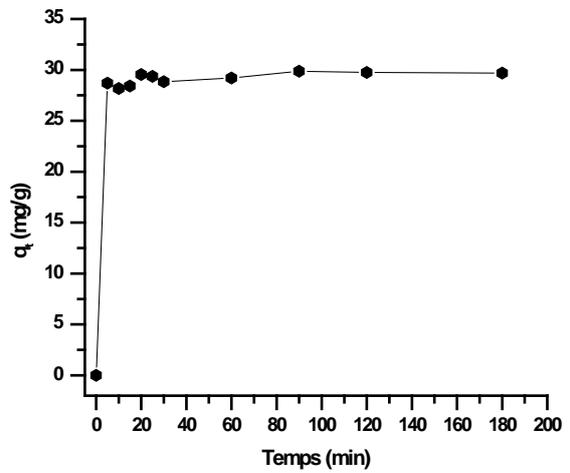


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption du Pb(II) sur l'argile de Saf-Saf.

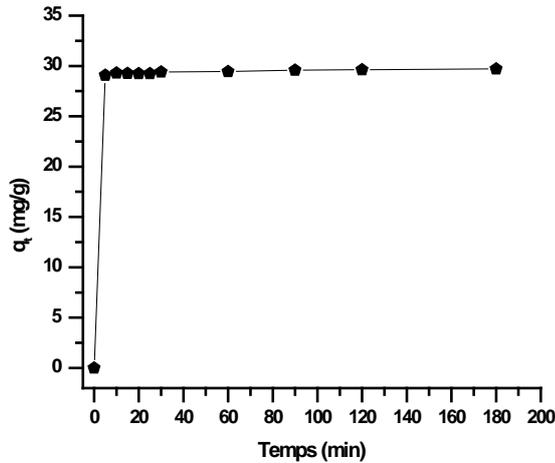


Figure IV.9 : Cinétique d’adsorption du Zn(II) sur l’argile de Saf-Saf.

Dans l’ensemble des courbes, les quantités des ions métalliques adsorbés montre une grande affinité de l’argile de Saf-Saf vis-à-vis les métaux lourds. A l’état d’équilibre l’argile fixe davantage les métaux lourds de l’ordre décroissant : Cr(III)> Ni(II)> Zn(II) > Fe(II)> Pb(II) > Cu(II) > Cd(II)> Co(II)> Mn(II). On note que le matériau adsorbe des quantités importante dans un temps très rapide au bout de 5 minutes pour Pb(II), Zn(II),Cr(III), Fe(II), Ni(II) et Co(II) et 10 minutes pour Mn(II), Cu(II) et Cd(II), l’équilibre est atteint après 30 minutes. La figure IV.10 représente les quantités fixées à l’équilibre des métaux lourds par l’argile de Saf-Saf.

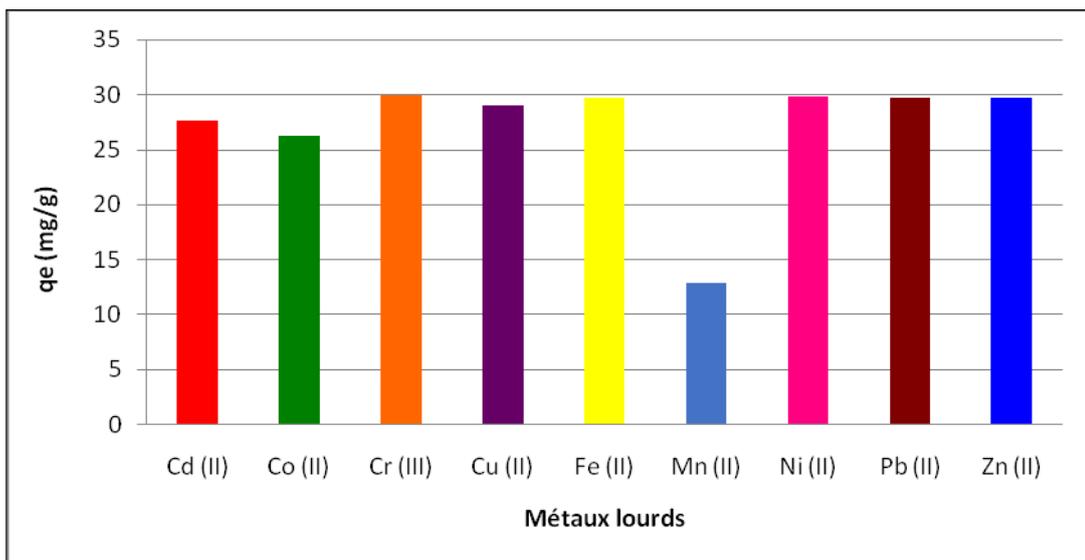


Figure IV.10 : Quantité fixée à l’équilibre des métaux lourds étudiés sur l’argile de Saf-Saf.

Le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf est fixé à 180 minutes. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.1, d'après les résultats on conclut que l'adsorption des métaux lourds est relativement rapide due à la présence des sites libres à la surface des particules de matériau qui traduit par l'augmentation de la capacité d'adsorption avec le temps [2,3].

Tableau IV.1 : Résultats obtenus à l'équilibre.

Métal	Quantité fixée à l'équilibre (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Cd (II)	27,66	90
Co (II)	26,20	60
Cr (III)	29,98	90
Cu (II)	29,05	60
Fe (II)	29,70	60
Mn (II)	12,83	90
Ni (II)	29,83	60
Pb (II)	29,68	60
Zn (II)	29,74	40

IV.2. Validation des modèles cinétiques

- Détermination des constantes de vitesse

Les constantes de vitesse d'adsorption des ions métalliques par l'argile de Saf-Saf ont été analysées selon les modèles de Lagergren de premier, pseudo second ordre et le second ordre [Lagergren, 1898] et modèle d'Elovich [Chien et al, 1980]. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption des ions métalliques [4].

- Pour le modèle de Lagergren : le premier, pseudo second ordre et le second ordre sont déterminées graphiquement en portant :

- $\log (q_e - q_t)/q_e = f(t)$ pour la détermination de k_v , pour le premier ordre ;
 - $t/q_t = f(t)$ pour la détermination de K' , pour le pseudo second ordre ;
 - $1/(q_e - q_t) = f(t)$ pour la détermination de k , pour second ordre.
- Pour le modèle d'Elovich on a déterminé graphiquement $q_t = f(\ln t)$ pour détermination les constantes α, β .

Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures IV.11 jusqu'à l'IV.19 respectivement pour le premier ordre, pseudo second ordre et le second ordre de modèle de Lagergren

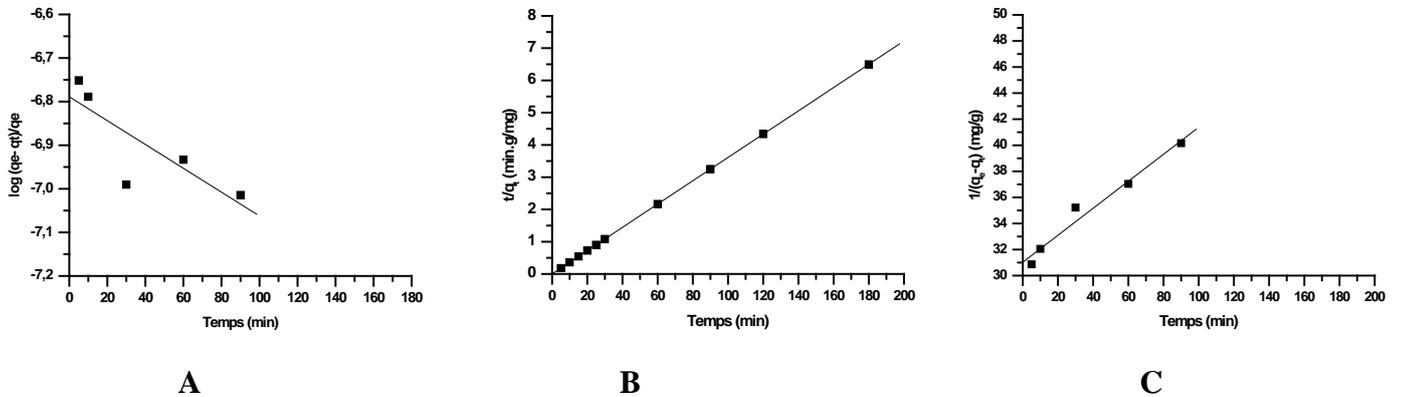


Figure IV.11 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cd(II) par l'argile de saf-saf.

A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

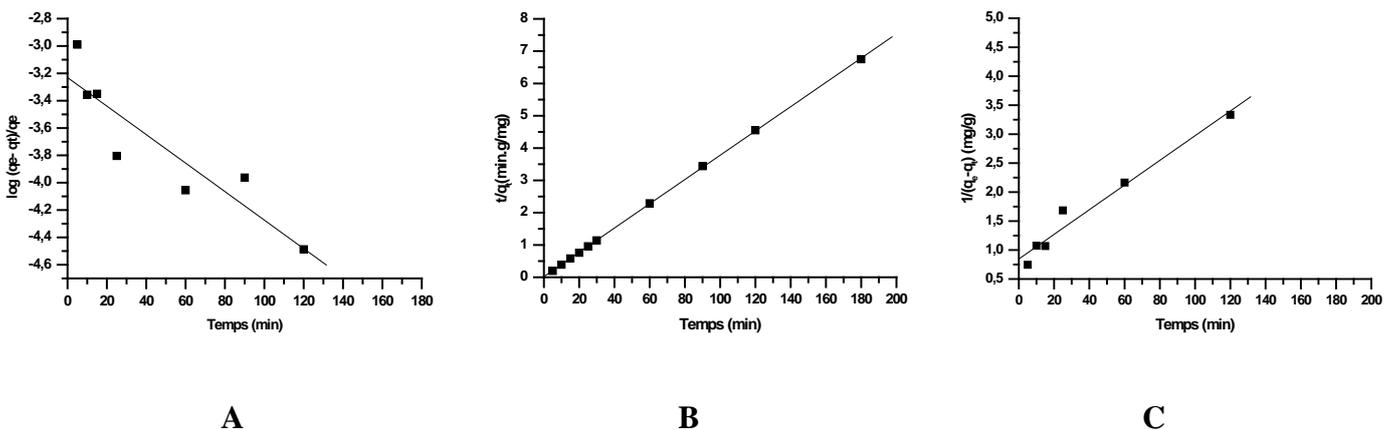


Figure IV.12 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Co(II) par l'argile de saf-saf.

A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

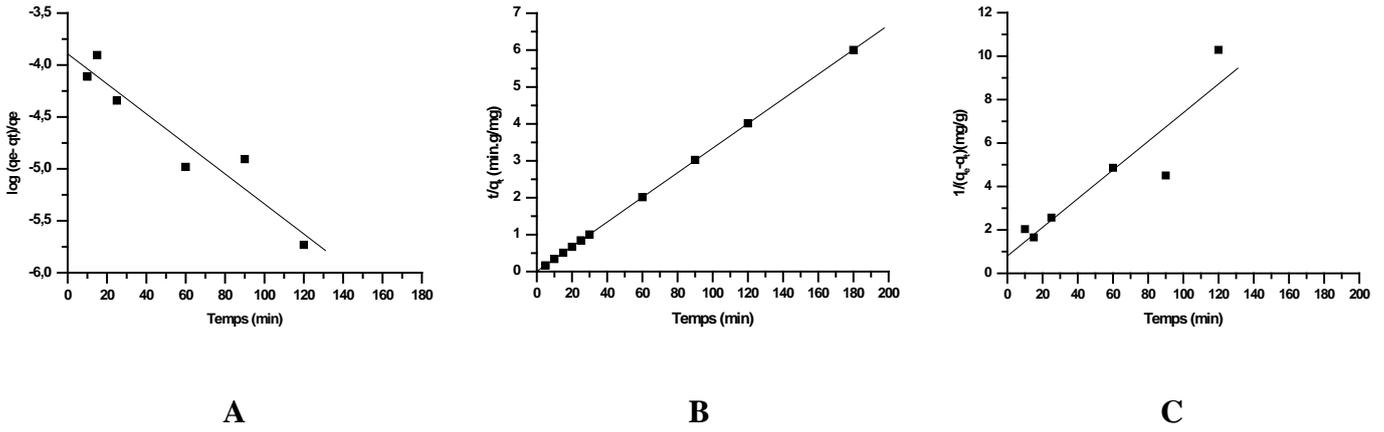


Figure IV.13 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cr(III) par l'argile de saf-saf. A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

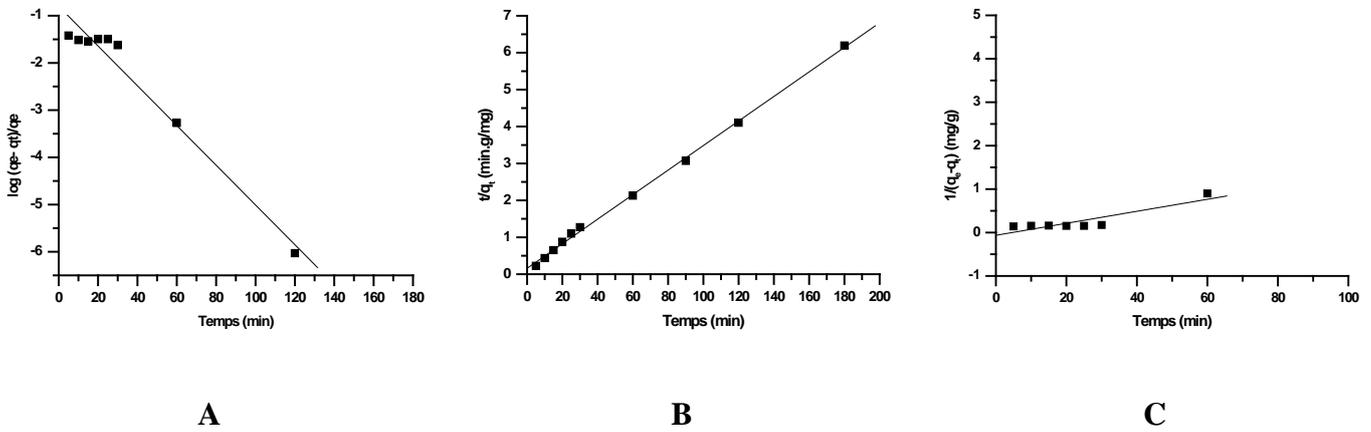


Figure IV.14 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Cu(II) par l'argile de saf-saf. A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

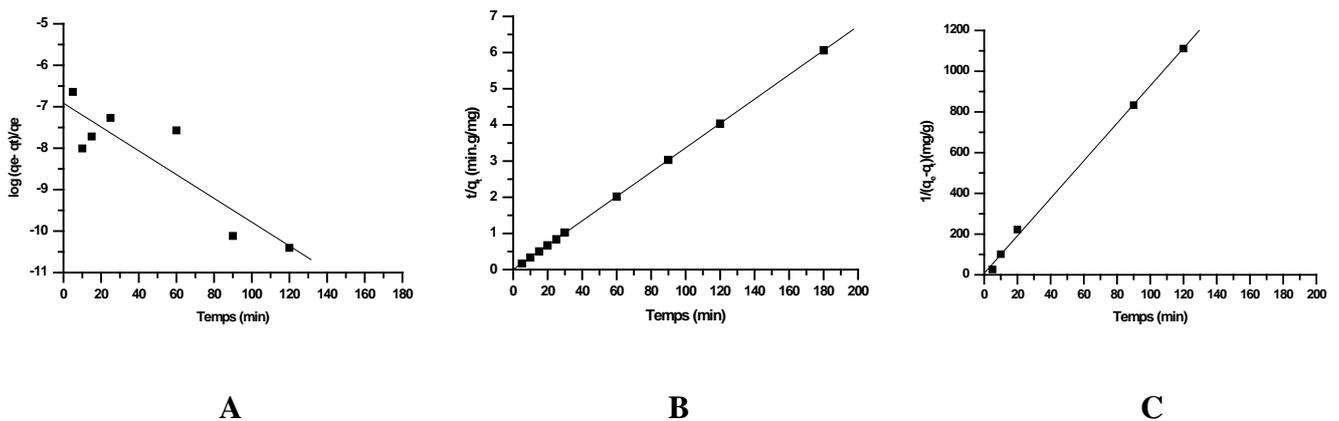


Figure IV.15 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Fe(II) par l'argile de saf-saf. A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

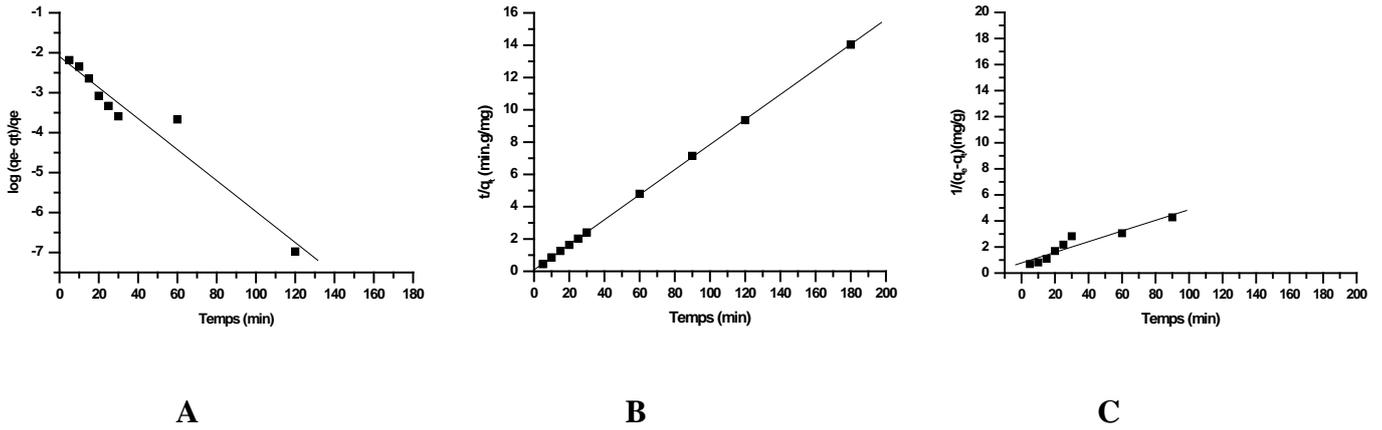


Figure IV.16 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Mn(II) par l'argile de saf-saf.
 A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

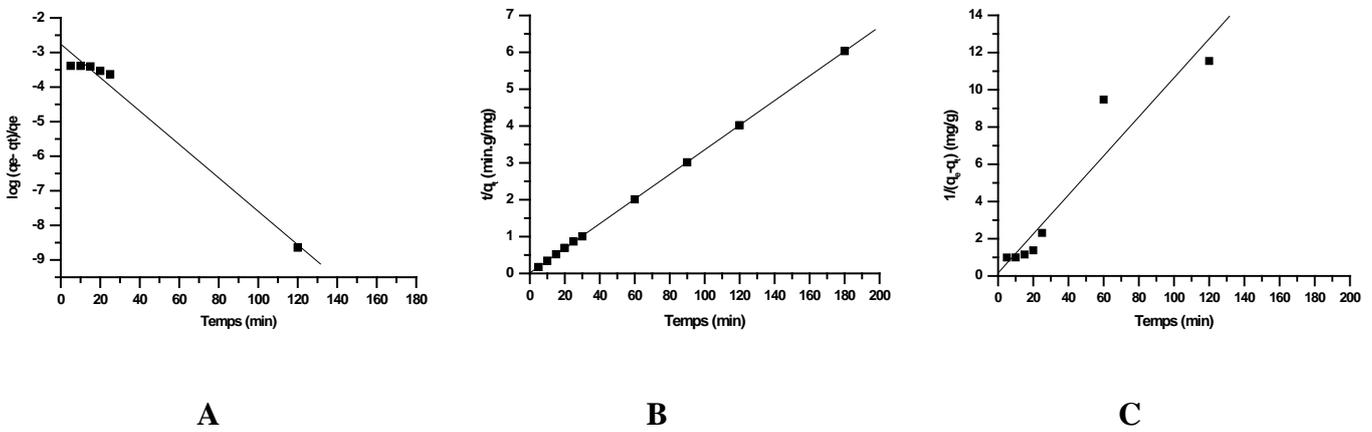


Figure IV.17 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Ni(II) par l'argile de saf-saf.
 A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

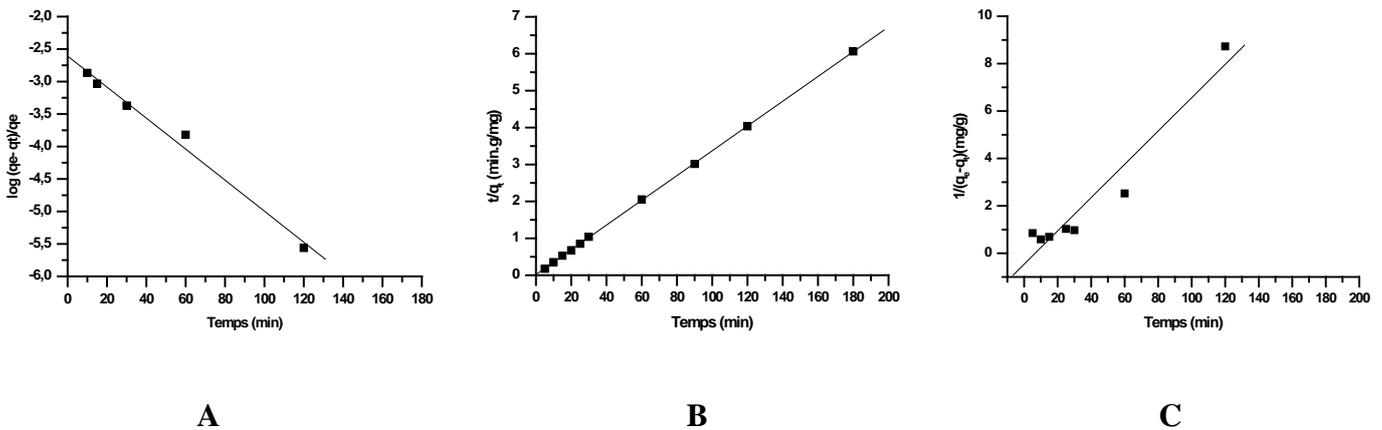


Figure IV.18 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Pb(II) par l'argile de saf-saf.
 A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

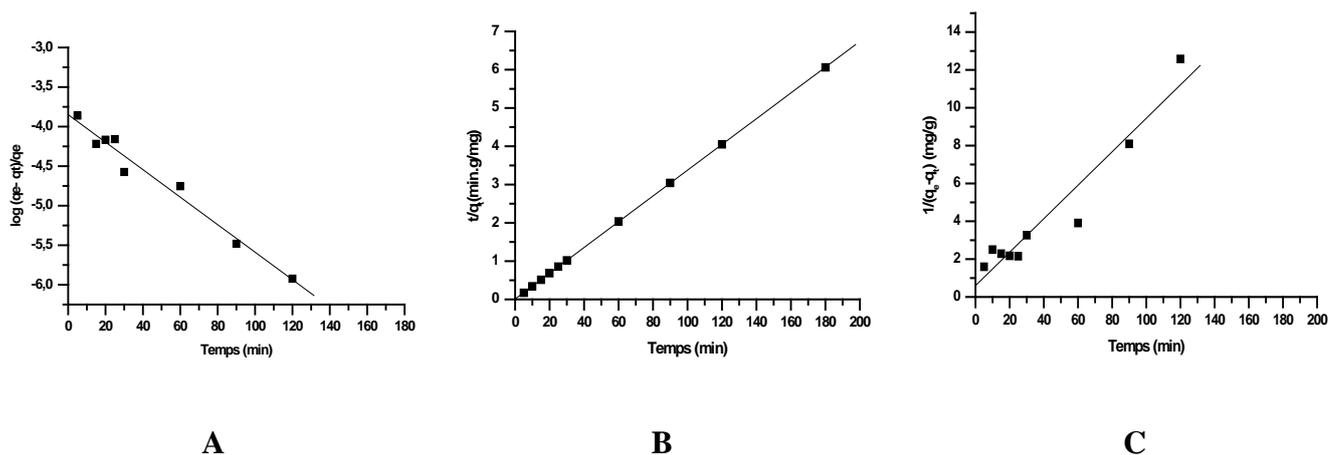


Figure IV.19 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption de Zn(II) par l'argile de saf-saf.
 A : première ordre, B : pseudo second ordre, C : second ordre

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques de modèle de Lagergren.

Métal	Première ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	K_v (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^1.\text{g/mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^1.\text{g/mg}$)	R^2
Cd(II)	0,0012	0,82	27,69	1,8690	1	0,322	0,10355	0,98
Co(II)	0,0045	0,91	26,60	0,0692	0,99	1,184	0,02129	0,98
Cr(III)	0,0062	0,95	29,76	0,1483	0,99	1,255	0,06602	0,92
Cu(II)	0,0183	0,98	30,075	0,0068	0,99	15,63	0,01382	0,89
Fe(II)	0,0012	0,88	29,71	0,3851	1	0,138	9,21368	0,99
Mn(II)	0,0168	0,97	12,889	0,0671	0,99	1,288	0,04088	0,94
Ni(II)	0,0210	0,99	29,931	0,0773	0,99	6,277	0,10484	0,95
Pb(II)	0,0103	0,99	29,815	0,06510	0,99	2,162	0,07026	0,96
Zn(II)	0,0075	0,98	29,717	0,11125	1	1,674	0,08848	0,96

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau IV.2, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est la plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds par l'argile étudiée et représente un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,99$). De même et d'après les valeurs de q_e montrées sur le tableau IV.3, on remarque que les valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre est proche à celle déterminée expérimentalement ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds utilisés par l'argile marneuse de Saf-Saf est de pseudo second ordre.

Tableau IV.3 : Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf entre l'expérience et les modèles utilisés.

Métal	$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_e cal (mg/g) Pseudo second ordre	q_e cal (mg/g) second ordre
Cd(II)	27,66	27,69	0,322
Co(II)	26,20	26,60	1,184
Cr(III)	29,98	29,76	1,255
Cu(II)	29,05	30,075	15,63
Fe(II)	29,70	29,71	0,138
Mn(II)	12,83	12,88	1,288
Ni(II)	29,83	29,93	6,277
Pb(II)	29,68	29,81	2,162
Zn(II)	29,74	29,71	1,674

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une cinétique d'adsorption [5]. L'équation d'Elovich a été utilisée pour corréler nos données expérimentales en traçant les courbes $q_t = f(\ln t)$ comme le montre les Figures IV.20 jusqu'au IV.28.

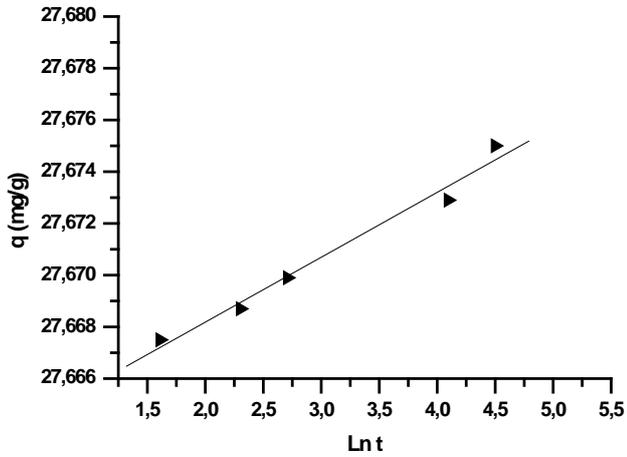


Figure IV.20 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cd(II) sur l'argile de Saf-Saf.

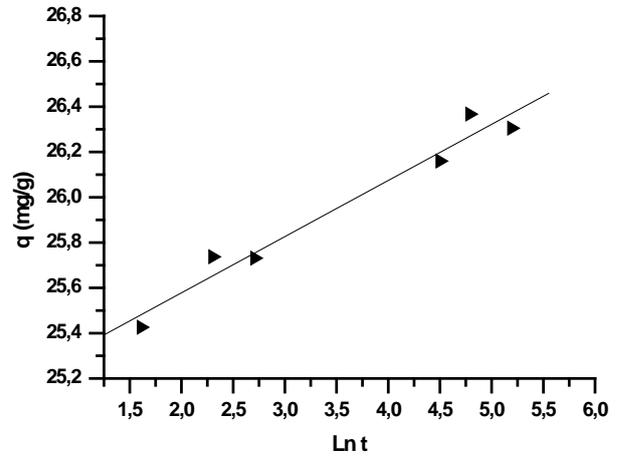


Figure IV.21 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Co(II) sur l'argile de Saf-Saf.

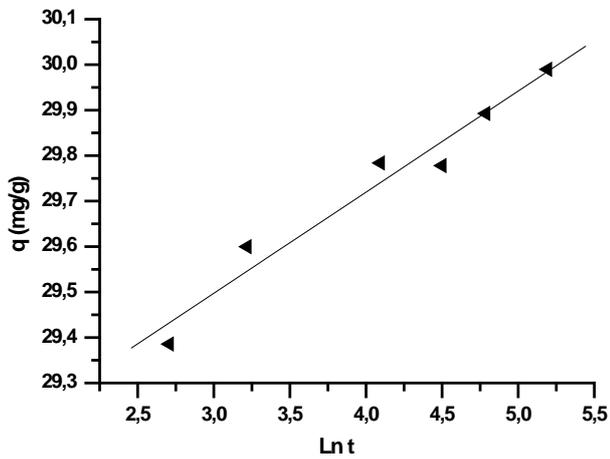


Figure IV.22 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cr(III) sur l'argile de Saf-Saf.

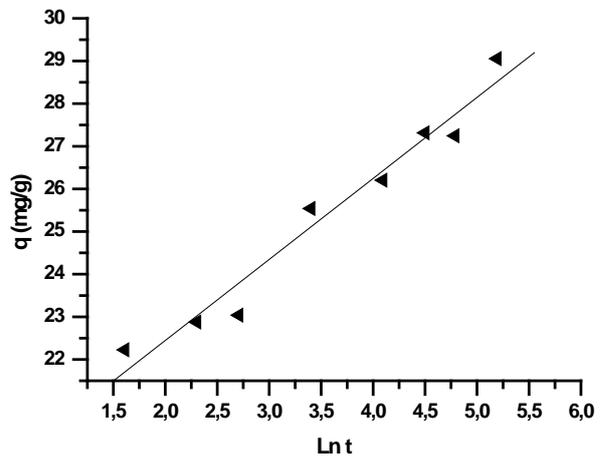


Figure IV.23: Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cu(II) sur l'argile de Saf-Saf.

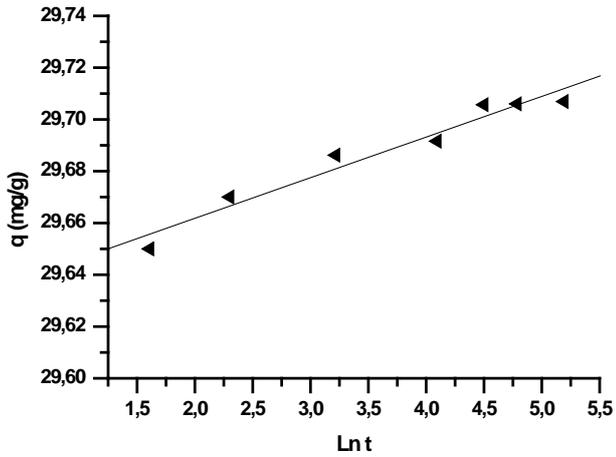


Figure IV.24 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Fe(II) sur l'argile de Saf-Saf.

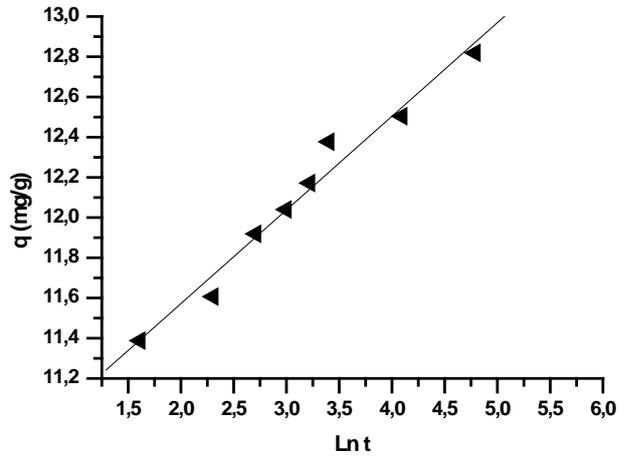


Figure IV.25 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Mn(II) sur l'argile de Saf-Saf.

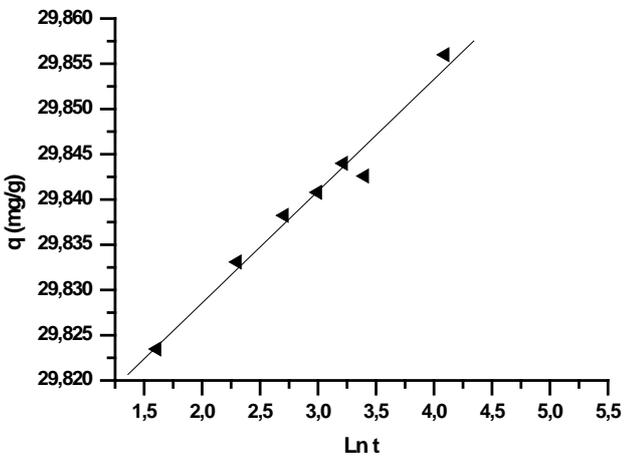


Figure IV.26: Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Ni(II) sur l'argile de Saf-Saf.

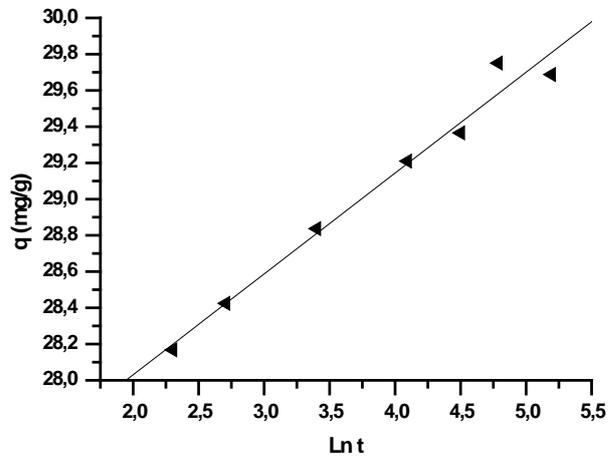


Figure IV.27: Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Pb(II) sur l'argile de Saf-Saf.

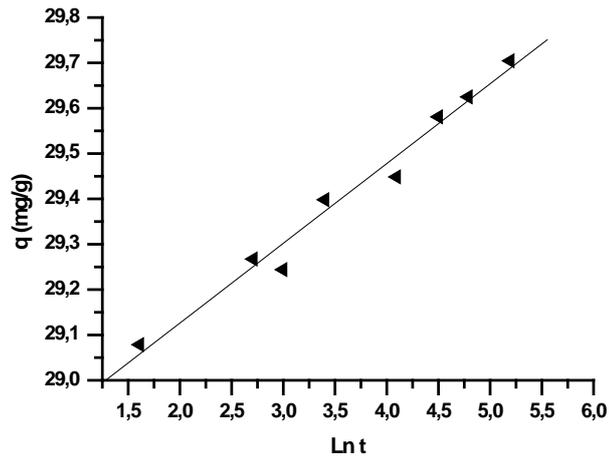


Figure IV.28: Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Zn (II) sur l'argile de Saf-Saf.

Tableau IV.4: Paramètres cinétiques de modèle d'Elovich.

Métal	Paramètres de modèle d'Elovich		
	β (g. mg ⁻¹)	α (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Cd(II)	398,4063	/	0,99
Co(II)	4,0327	2,088×10 ⁴³	0,98
Cr(III)	4,4964	4,420×10 ⁵⁵	0,98
Cu(II)	0,5262	3,467×10 ⁴	0,98
Fe(II)	63,694	/	0,97
Mn(II)	2,1468	3,882×10 ⁹	0,98
Ni(II)	80,906	/	0,98
Pb(II)	1,79655	5,588×10 ²⁰	0,99
Zn(II)	5,68537	1,962×10 ⁷⁰	0,99

Les constantes α est le taux initial d'adsorption, β est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV.4.

La quasi linéarité et $\ln t$ indique que le modèle d'Elovich est les valeurs de R^2 sont proches de l'unité (0,99) Exprime que le type de réaction d'adsorption est chimique, mais suivant les valeurs des constante α et β pour les ions étudiés le modèle d'Elovich ne décrit pas bien nos résultats expérimentaux ce qui signifie que l'hypothèse de recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle n'est par vérifiée [6,7].

IV.3. Etude d'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

IV.3.1. Effet du pH

L'élimination des ions métalliques en solutions aqueuses par adsorption sur l'argile marneuse dépend du pH de la solution car il influe sur la charge de la surface, le degré d'ionisation, et la nature des espèces ioniques des adsorbats [8]. Le suivi de la variation du pH de solutions métalliques en fonction du temps en présence de matériau étudié nous aide à évoquer un mécanisme de la fixation de ces ions par cet adsorbant.

Afin d'étudier l'effet de pH sur la capacité d'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf, nous avons mené une série des expériences avec des pH variant de 1 à 10 de l'adsorption de 1g d'argile pour un temps de contact de 3 heures, une concentration en ions métalliques de 100 mg/L et à température ambiante ($23^{\circ}\text{C} \pm 2$). Le pH a été ajusté à la valeur désirée par l'ajout des solutions de HNO_3 pour un milieu acide et NaOH pour un milieu alcalin. Les résultats obtenus montre cette évolution dans les figures IV.29 - IV.37. Les courbes représentant la variation des quantités fixées à l'équilibre des métaux lourds par l'argile étudié en fonction du pH.

Les figures indiquent que l'évolution de l'élimination des ions métalliques par adsorption en fonction du pH dépend de la nature de l'adsorbant (argile) et l'adsorbat (métal). Pour l'argile de Saf-Saf, on remarque que le taux d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum dans un domaine de milieu acide puis décline rapidement pour un milieu légèrement alcalins. Cette évolution est plus marquée pour les couples argile-cobalt, argile-chrome, argile-plomb et argile-zinc, plus modérée pour les couples argile-fer et argile-nickel, argile-cuivre et argile-Cadmium et faible pour le couple argile-manganèse.

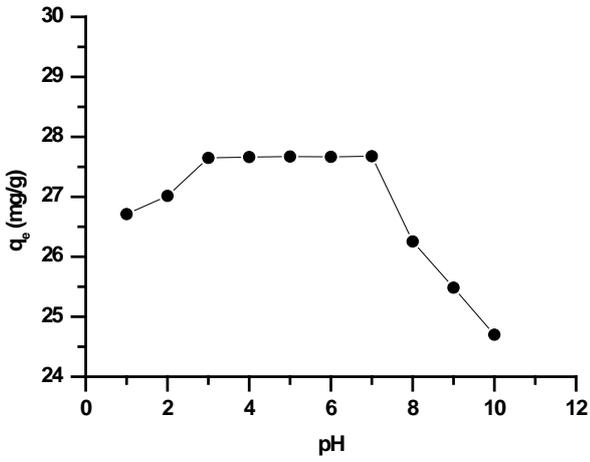


Figure IV.29: Variation de quantité Cd(II) éliminé en fonction du pH.

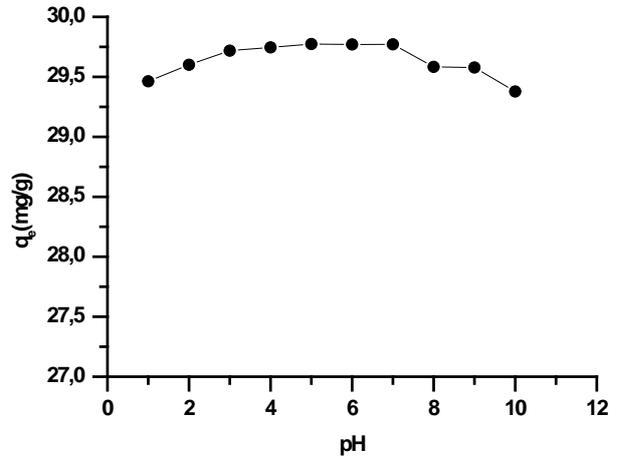


Figure IV.30: Variation de quantité Co(II) éliminé en fonction du pH.

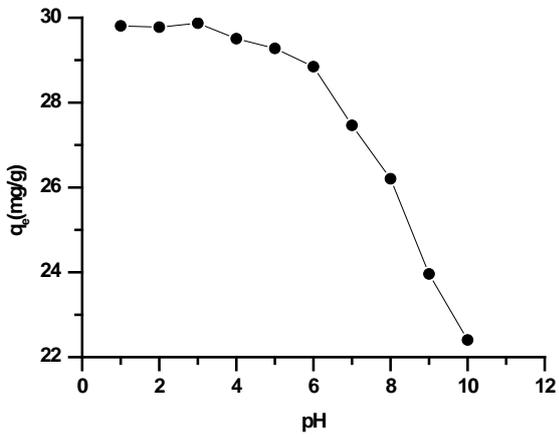


Figure IV.31: Variation de quantité Cr(III) éliminé en fonction du pH.

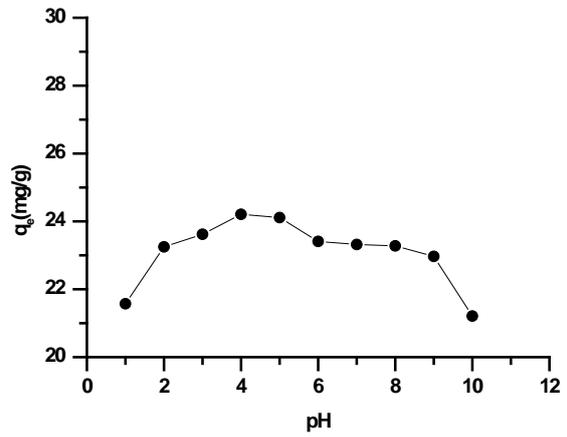


Figure IV.32: Variation de quantité Cu(II) éliminé en fonction du pH.

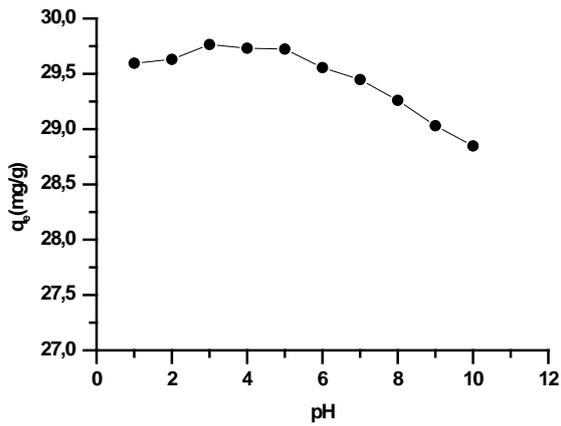


Figure IV.33 : Variation de quantité Fe(II) éliminé en fonction du pH.

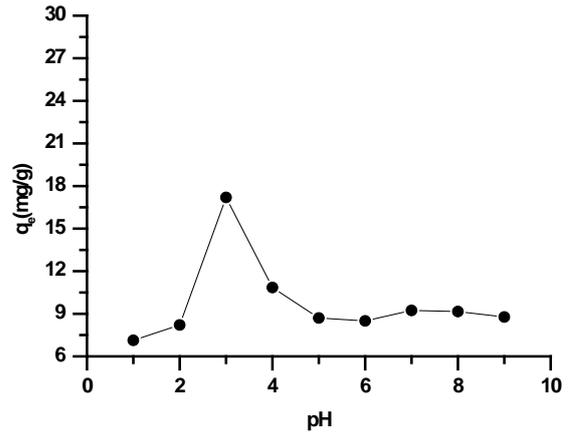


Figure IV.34 : Variation de quantité Mn(II) éliminé en fonction du pH.

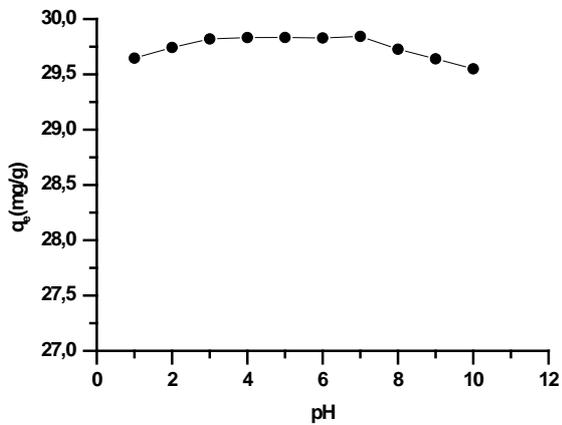


Figure IV.35 : Variation de quantité Ni(II) éliminé en fonction du pH.

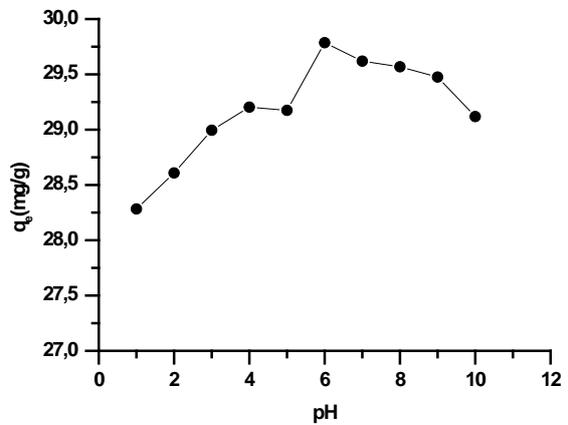


Figure IV.36 : Variation de quantité Pb(II) éliminé en fonction du pH.

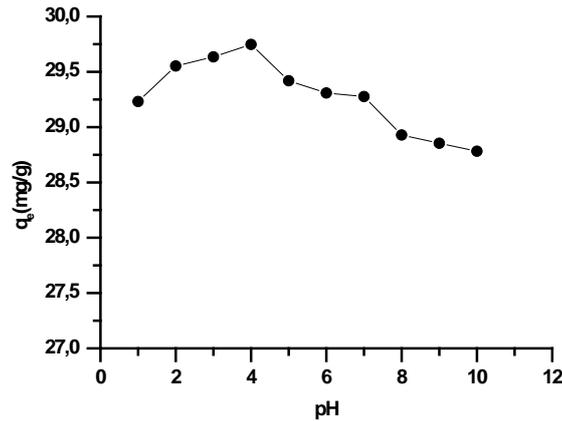


Figure IV.37 : Variation de quantité Zn(II) éliminé en fonction du pH.

- A pH fortement acide (pH=1 à 2) : le support adsorbe faiblement l'ion métallique. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[H^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des $[H^+]$, avec les ions métallique M^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement. Donc il y'a une répulsion électrostatique entre les cations M^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive [9, 10, 11]. Pour les ions Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Fe(II) et Mn(II) on observe une augmentation légère de taux de fixation de métal quand le pH varie de 1 à 2. On note une quantité de fixation important pour Cr(III) le phénomène est expliqué par plusieurs auteurs [12] ils ont constaté que l'ajout de ions H^+ provoque une augmentation des charges positives et par conséquent favorise l'adsorption des ions de chrome qui existe sous forme ionique dans un milieu acide [13, 14].

- pH = 3 : la concentration des $[H^+]$ diminue par contre celle de l'ion métallique reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption pour le Mn(II), Fe(II) et Cr(III) la quantité maximum de rétention obtenu a pH =3.

- quand le pH varie de 4,5 et 6 : dans cette zone de pH le support est très efficace pour la décontamination et la quantité d'adsorption passent à un maximum, on peut suggère que le mécanisme est un processus d'échange d'ions, les ions métalliques chargés positivement sont adsorbées à la surface de l'argile et donc le pourcentage d'ions éliminés augmente. Les résultats sont en accord avec celle publiée par Mansour et al [15], You-Ting Meng et al [16] et Hikmet Sis et al [17].

- pH=8-9-10 : le taux d'adsorption diminue dans cette gamme de pH, puisque la surface deviennent chargée négativement (excès des ions $[OH^-]$ et ceci est dû à la précipitation sous la forme des hydroxydes dans un milieu basique [18], les résultats sont en accord avec celle publiée par Machawe M. Motsa et al [19].

D'après ces résultats obtenus concernant variation du pH, on peut conclure que les meilleures valeurs pour réaliser un maximum de rétention des ions métalliques, sont dans l'intervalle 4 à 6, Par conséquent le matériau peut être considéré comme adéquat pour la dépollution des eaux métallifères.

IV .3.2. Effet de la concentration

La concentration initiale du polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention de matériau utilisé comme adsorbant. Des valeurs de différentes concentrations de 10 à 600 mg/L ont été considérées et les résultats sont montrés par les figures IV38 jusqu'au IV. 45 respectivement.

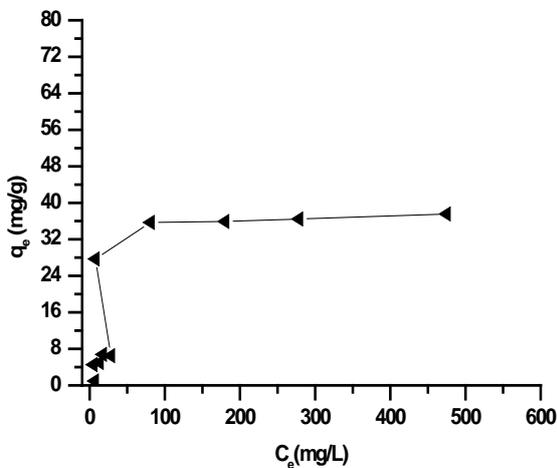


Figure IV.38: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

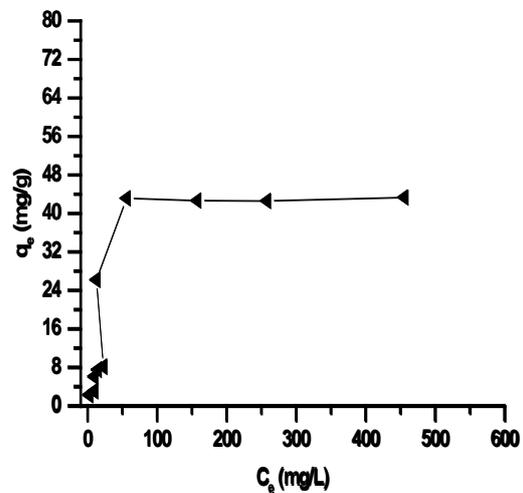


Figure IV.39: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

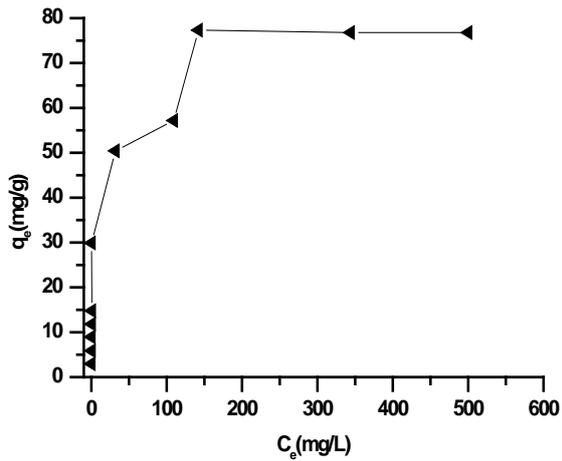


Figure IV.40: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

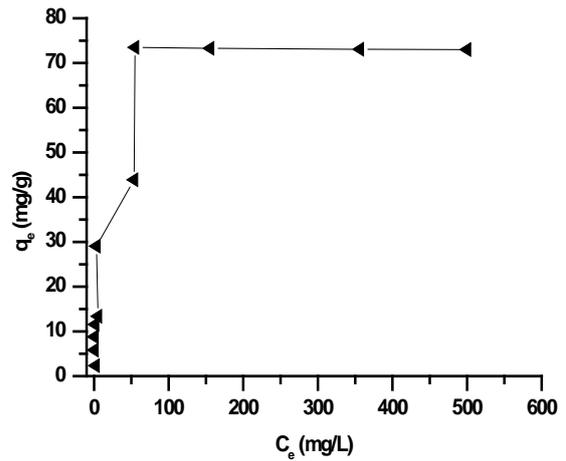


Figure IV.41: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

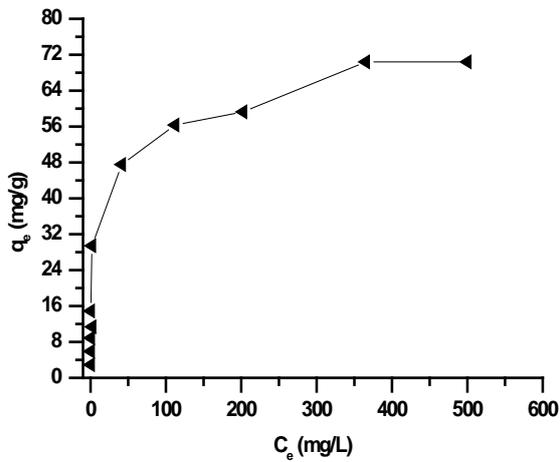


Figure IV.42: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

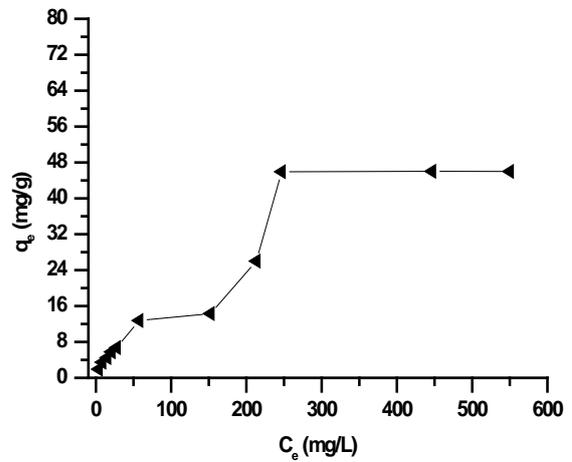


Figure IV.43: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

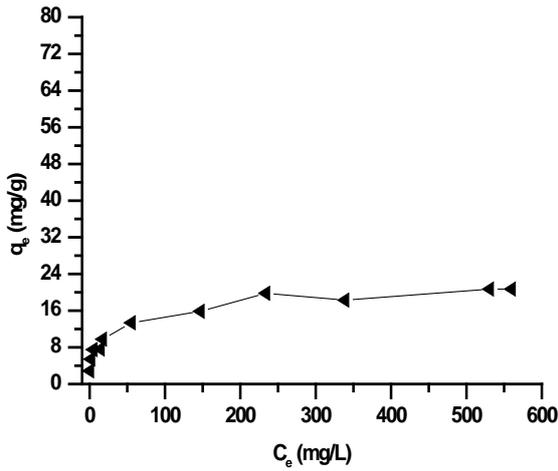


Figure IV.44: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

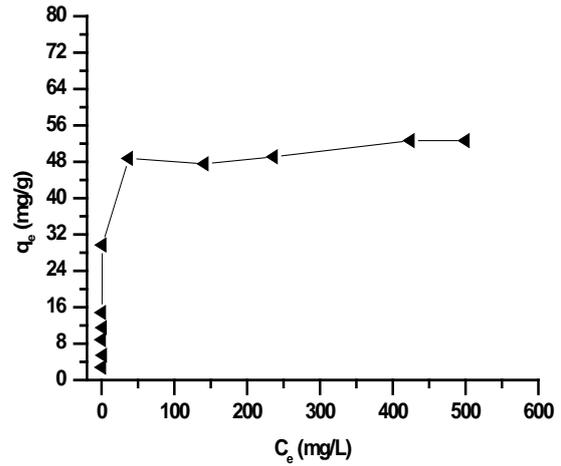


Figure IV.45: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

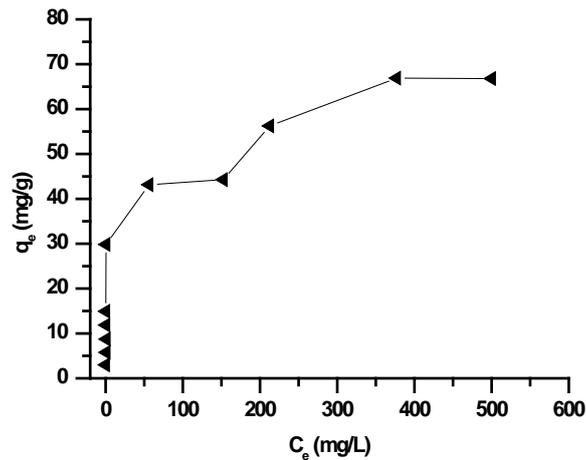


Figure IV.46: Effet de la concentration sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

On constate que le processus de la rétention des ions métalliques par l'argile de Saf-Saf est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique. La capacité d'adsorption augmente pour les valeurs de la concentration initiale de 10, 20, 30, 40 et 50 mg/l, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour la valeur de 200, 300, 400 et 600 mg/L, ceci peut être expliqué par le fait que la présence d'un nombre des ions M^{2+} assez important, empêche certains saturation atteindre certains sites même vacants [20]. D'une façon générale, les courbes obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des

faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et les cations. Ensuite, un plateau de saturation est montré, traduisant la saturation des sites énergétiquement actifs impliqués dans le processus d'adsorption [21,22].

IV.3.3. Effet de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été étudiée soigneusement, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Pour étudier l'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par l'argile étudiée, nous avons choisi les températures suivantes : 10, 20, 30 et 40°C. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.47 jusqu'au IV.55 Respectivement pour les ions métalliques, indiquent qu'une augmentation de la température 10 à 40°C provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du métal à l'équilibre. Pour mieux connaître l'effet de ce paramètre sur les équilibres nous avons présenté la quantité à l'équilibre en fonction de la température.

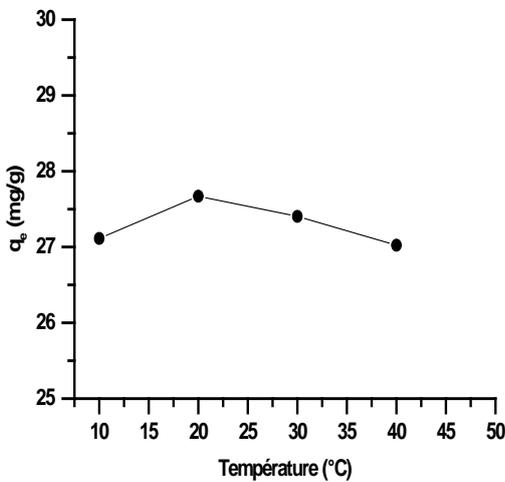


Figure IV.47: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cd (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

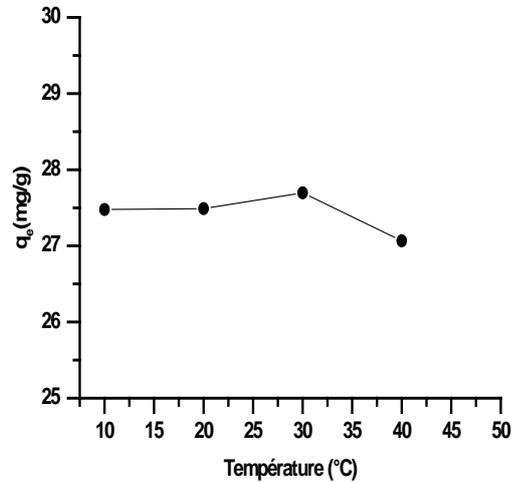


Figure IV.48: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Co(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

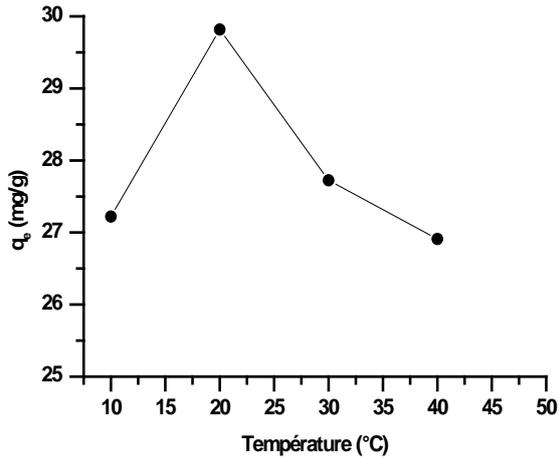


Figure IV.49: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cr (III) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

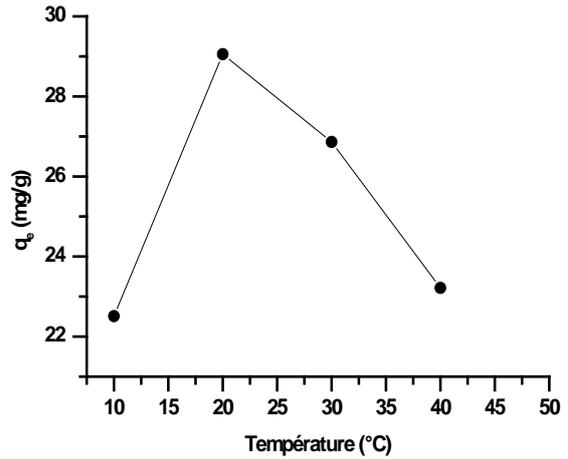


Figure IV.50: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Cu(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

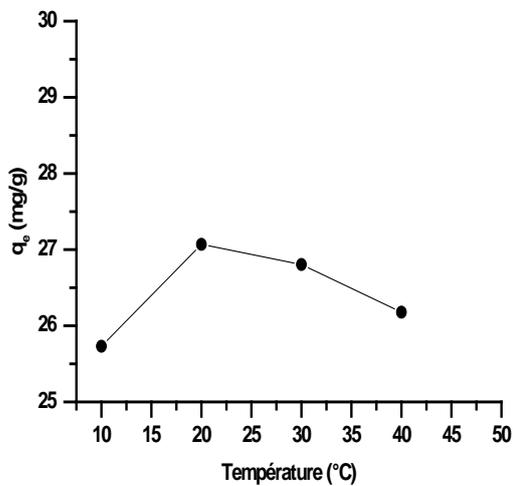


Figure IV.51: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Fe (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

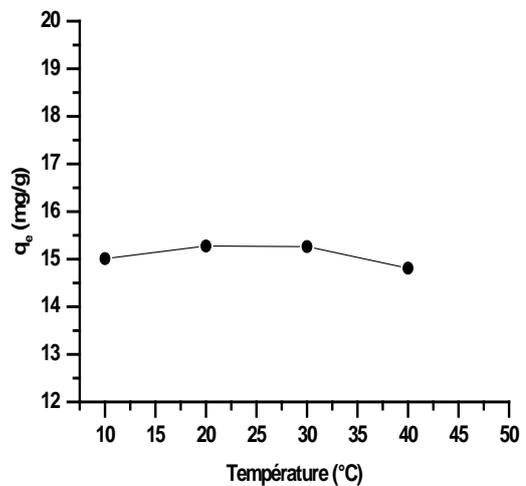


Figure IV.52: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Mn(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

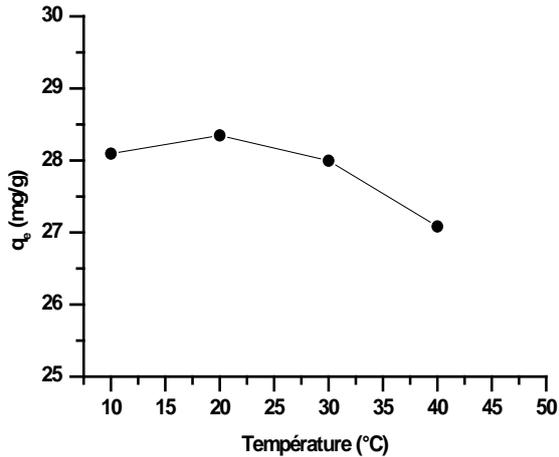


Figure IV.53: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Ni (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

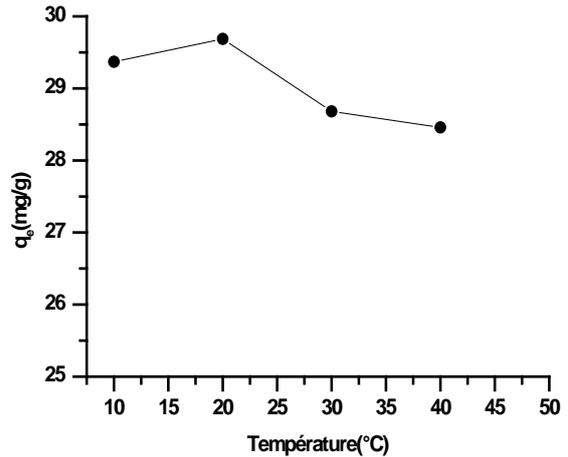


Figure IV.54: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Pb(II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

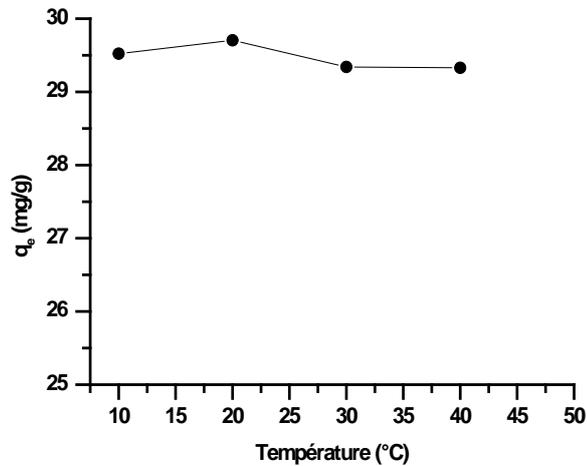


Figure IV.55: Effet de température sur la quantité d'adsorption de Zn (II) à l'équilibre par l'argile de Saf-Saf.

La température du milieu est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorbant, l'augmentation de la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique, cela est fréquemment observé dans les phénomènes d'adsorption des ions métalliques étudiés. [23] La diminution de la quantité d'adsorption dans l'intervalle de température 10 à 40°C pour certains métaux signifie que les processus d'adsorption des ions métalliques sur le support étudié est exothermique. Nous remarquons également que pour la

quantité des métaux, la température n'a pas d'influence sur les temps d'équilibre. La variation de la quantité fixée en fonction de la température peut s'expliquer par la perturbation et la déstabilisation des forces physiques mises en jeu [24]. Les résultats trouvés sont confirmés par les travaux de F. Choumane [25], K. Gopal Bhattacharyya et al [26] et S. Malamisa et al [27] les ions métalliques quittent la phase solide lorsque la température augmente, avec cette augmentation la solubilité des ions dans la phase aqueuse va probablement augmenter avec la diminution de la concentration d'ion métallique résultante dans la phase solide [28]. On peut conclure qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption des ions métalliques. Les quantités adsorbées à 10°C et 40°C à l'équilibre des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf sont représentées dans le tableau IV.5 suivant :

Tableau IV.5 : Quantités adsorbées des métaux lourds à 10 et 40°C.

Métal	Argile de Saf-Saf	
	q _e (mg/g) à 10°C	q _e (mg/g) à 40°C
Cd(II)	27,11	27,02
Co(II)	27,47	27,06
Cr(III)	27,22	26,91
Cu(II)	22,51	23,22
Fe(II)	25,72	26,17
Mn(II)	15,01	14,81
Ni(II)	28,09	27,08
Pb(II)	29,36	28,45
Zn(II)	29,50	29,32

IV .3.4. Effet de la vitesse d'agitation

Puisque le processus est basé sur un transfert entre une phase liquide et une autre solide, la vitesse d'agitation peut avoir un effet considérable à étudier. Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par l'argile étudiée, nous avons choisi les vitesses d'agitations suivantes : 0 tr/min (absence d'agitation), 400 tr/ min (agitation moyenne) et 900 tr/min (agitation max). Les résultats sont représentés sur le tableau IV.7 Et les figures IV.56 jusqu'au IV. 64 respectivement.

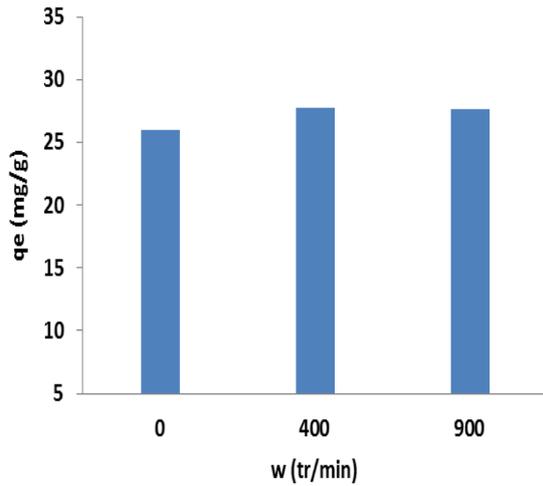


Figure IV.56: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

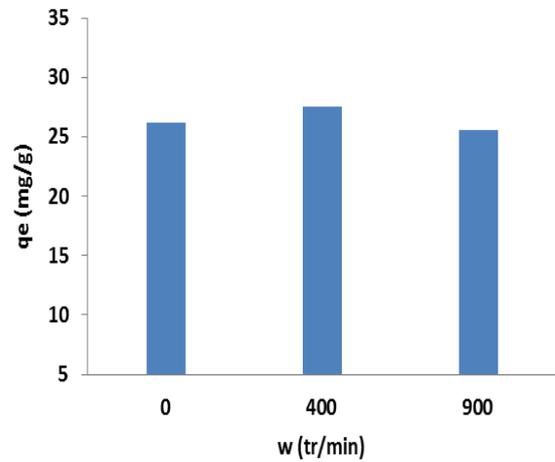


Figure IV.57: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

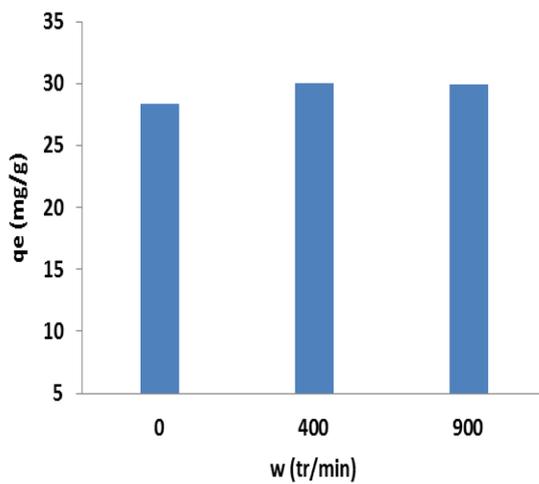


Figure IV.58: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

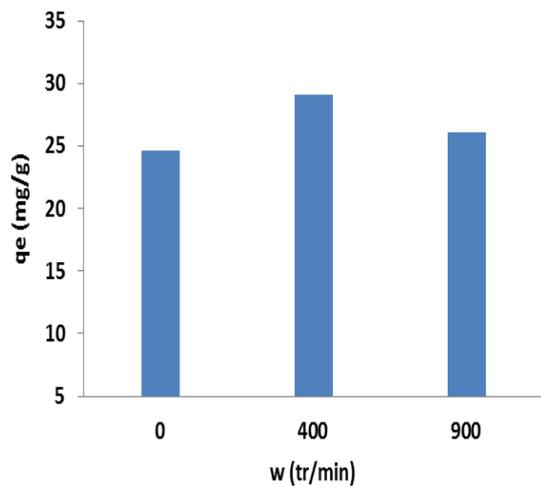


Figure IV.59: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

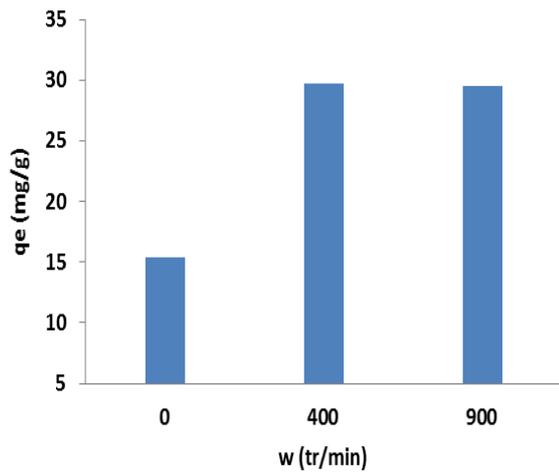


Figure IV.60: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

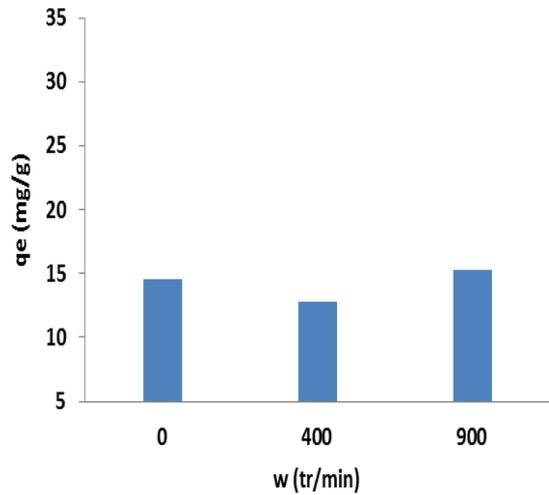


Figure IV.61: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

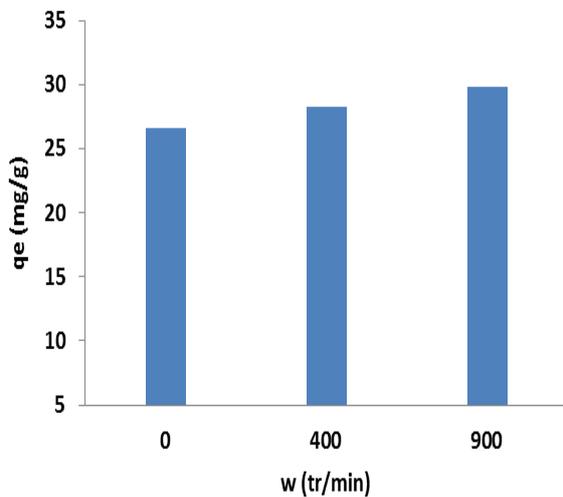


Figure IV.62: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

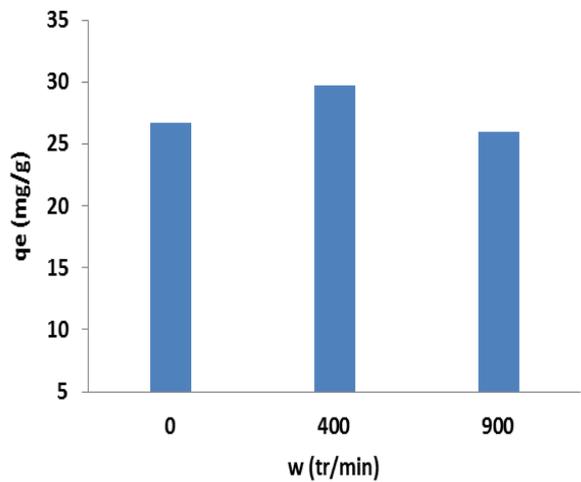


Figure IV.63: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

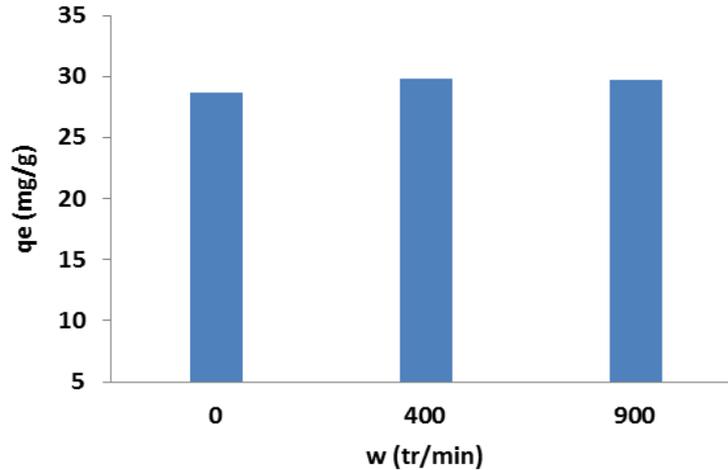


Figure IV.64: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

D'après les résultats illustrés sur les figures IV.56 jusqu'au IV.64 et le tableau IV.7 nous observons que la plus grande capacité d'absorption du métal à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 400tr/min, qui assure une bonne diffusion des différents adsorbats vers l'adsorbant utilisé. Dans le cas de l'absence d'agitation ou agitation maximum, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption du métal. On générale l'agitation diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Au moment d'agitation, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution est augmentant la concentration du métal au voisinage de leur surface. Le taux de transfert de masse externe des métaux augmente est l'équilibre atteint plus rapidement avec augmentation de vitesse de diffusion [29]. Les résultats trouvés sont comparés et confirmés par les travaux de M. Emin Argun et al [30], M. Dogan et al[31], M.A. Al-Ghouti et al [32] expliquent que la vitesse d'agitation très élevée fournie une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions métalliques et la surface de matériau.

Tableau IV.6 : Quantités adsorbée des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf en fonction de la vitesse d'agitation.

Métal	Quantité fixé à l'équilibre q_e (mg/g)		
	0 tr/min	400 tr/min	900 tr/min
Vitesse d'agitation			
Cd(II)	27,66	27,72	27,67
Co(II)	26,20	27,51	25,55
Cr(III)	28,35	29,98	29,84
Cu(II)	24,58	29,05	26,05
Fe(II)	15,35	29,70	29,44
Mn(II)	14,53	12,83	15,27
Ni(II)	26,61	28,25	29,83
Pb(II)	26,68	29,68	25,95
Zn(II)	28,70	29,82	29,70

IV.3.5. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide-liquide. La variation l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) peut obtenir à partir de la pente et l'interception de l'équation de Gibbs Helmotz en fonction de température [33,34]. Les chaleurs d'adsorption des métaux lourds sur le matériau étudiée déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin. ΔH représente la pente et ΔS est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.65 jusqu'au IV.73 Respectivement.

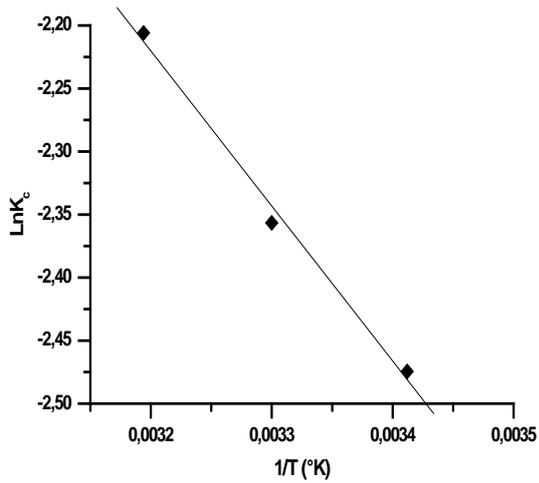


Figure IV.65: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cd(II) par l'argile de Saf-Saf.

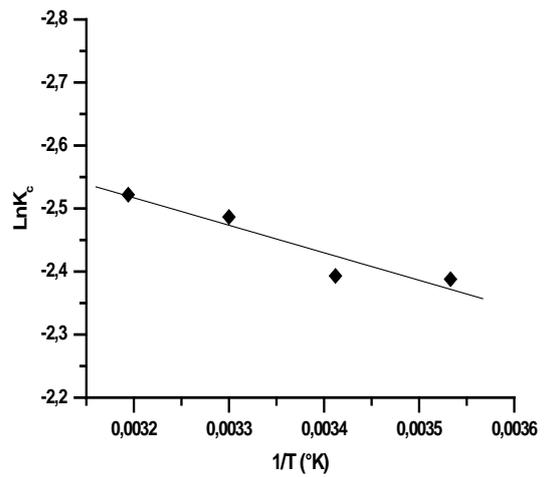


Figure IV.66: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf.

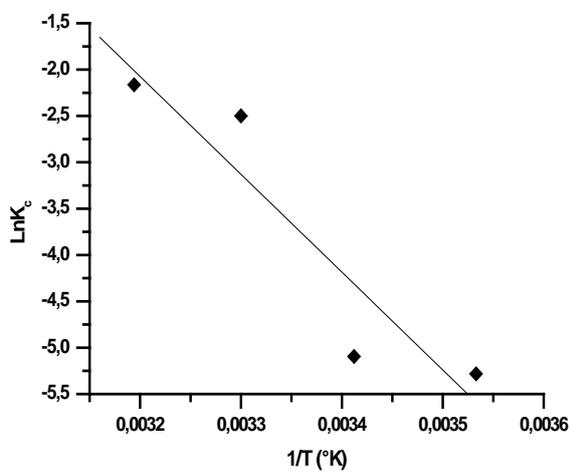


Figure IV.67: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf.

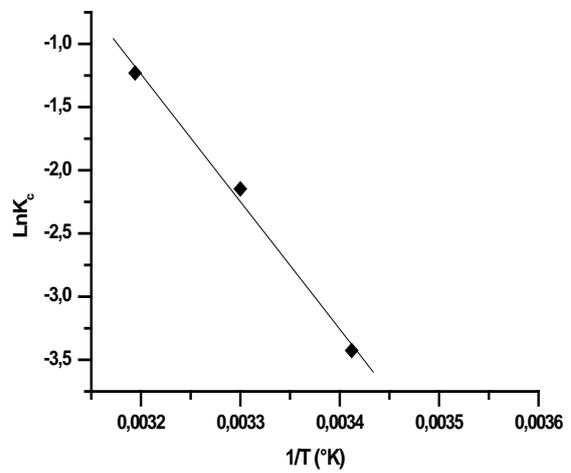


Figure IV.68: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption Cu(II) par l'argile de Saf-Saf.

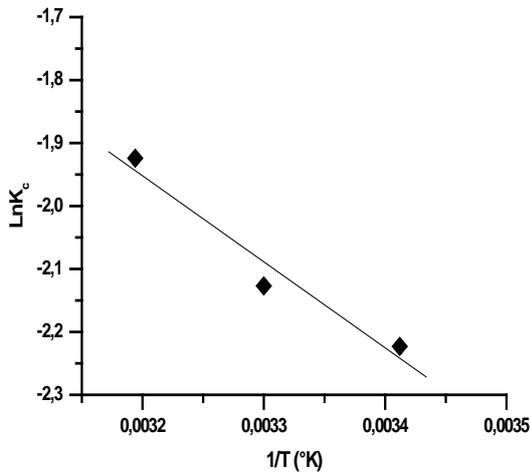


Figure IV.69: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf.

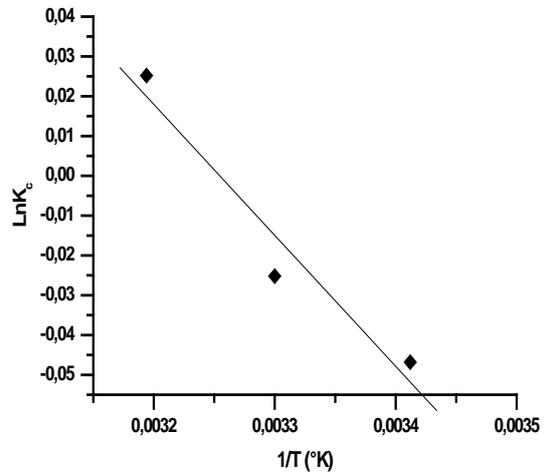


Figure IV.70: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf.

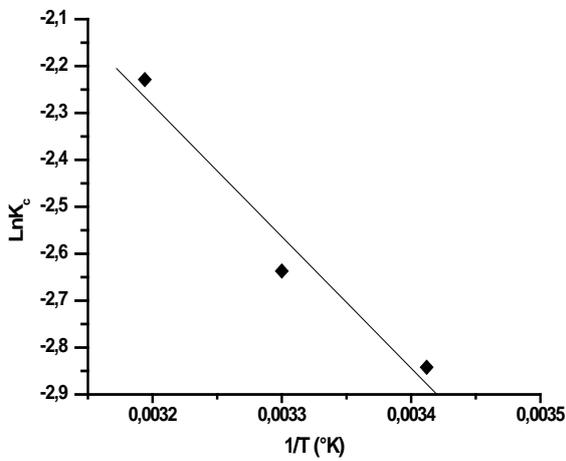


Figure IV.71: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf.

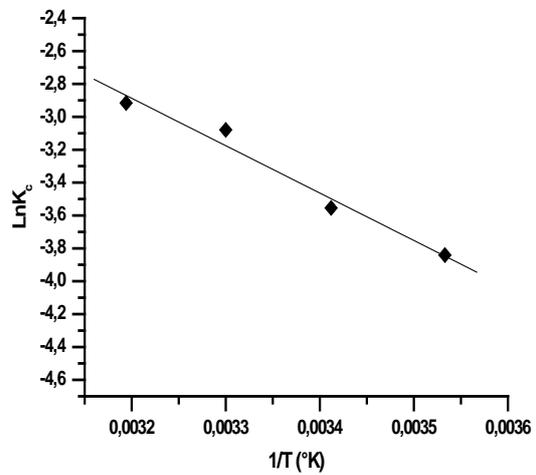


Figure IV.72: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf.

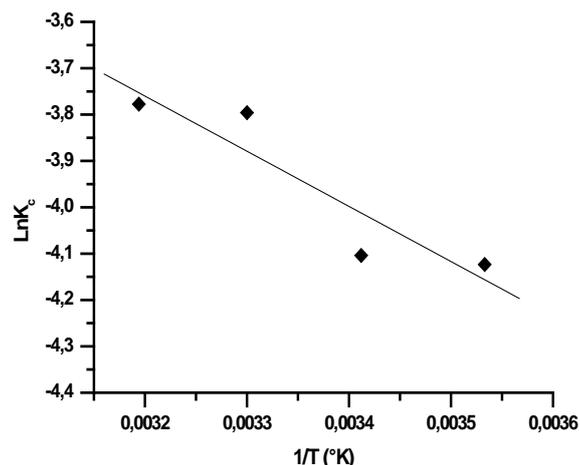


Figure IV.73: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf.

Nous avons obtenu sur les figures IV.65 - IV.73 des droites avec un coefficient de corrélation ce qui nous permet de calculer les chaleurs d'adsorption des métaux lourds par l'argile étudiée. Le tableau IV.6 représente les résultats de calculs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Tableau IV.7 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf

Métal	Argile de Saf-Saf		
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (J/mole/K)	R^2
Cd(II)	10,226	14,265	0,99
Co(II)	-3,6285	-32,538	0,94
Cr(III)	87,751	263,55	0,93
Cu(II)	83,866	258,06	0,99
Fe(II)	11,359	20,119	0,97
Mn(II)	2,7351	8,9018	0,97
Ni(II)	23,308	55,605	0,98
Pb(II)	23,966	52,687	0,98
Zn(II)	9,8938	3,9940	0,92

D'après le tableau IV.6, nous avons obtenu des valeurs de ΔH positives pour les ions métalliques Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) ceci confirme que l'adsorption de ces métaux par l'argile de Saf-Saf est endothermique. Ce qui signifie que le système absorbe de la chaleur du milieu extérieur. Par contre, l'adsorption du Co(II) par l'argile étudiée est exothermique traduit par une valeur négative de ΔH et signifie que le système dégage de la chaleur au milieu extérieur.

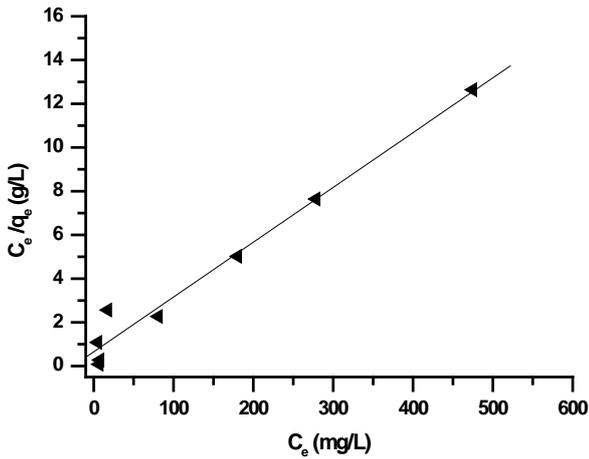
Les valeurs faibles de cette chaleur suggèrent l'existence d'une adsorption physique qui mettrait en jeu des forces d'attraction faibles de types Van Der Wals pour les ions métalliques Cd(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II). Notons que pour les ions Cr(III) et Cu(II) on a obtenue des valeurs importantes (supérieur >40KJ/mole) suggèrent une chimisorption.

La valeur négative de l'entropie ΔS pour Co (II) montre que l'adsorption sur l'argile de Saf-Saf est accompagnée par un ordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules adsorbées sur la surface d'argile sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse. Par contre, nous avons trouvé des valeurs positives de ΔS pour les ions Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) qui suggère que les molécules de ions métalliques sont adsorbées d'une manière aléatoire sur la surface de matériau. Les résultats trouvés sont comparés et confirmés par les travaux G. Krishna et al [35], S. Kubilay et al [36] et A.W. Marczewski [37].

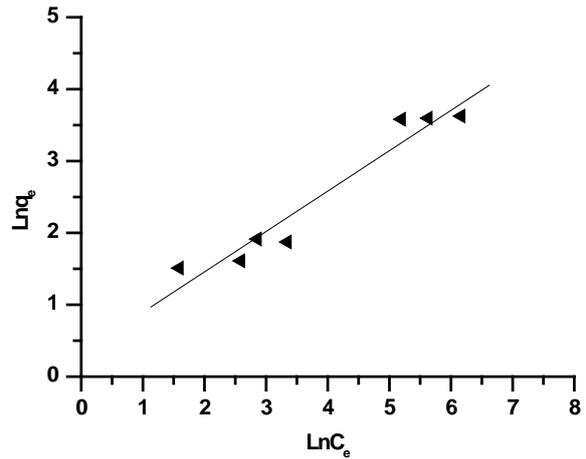
IV.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est importante pour le design des systèmes d'adsorption. Les études d'équilibre d'adsorption sont souvent décrites en termes d'équation d'isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich. Ces équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des supports solides, pour l'espèce à adsorber [38]. Dans le but de confirmer et compléter l'étude cinétique nous avons réalisé des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique mise en contact avec une masse de support pendant un temps de contact de 3 heures, la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ figuré dans la partie (IV.3.2. Effet de la concentration). Les figures IV. 74 jusqu'au IV.82 et le tableau IV.8 regroupent les résultats de modélisations

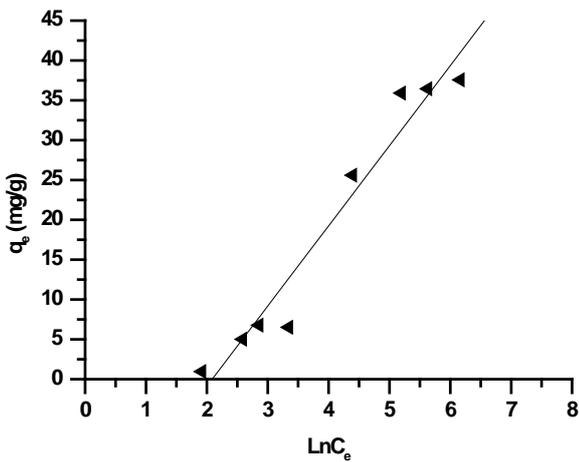
- Le modèle de Langmuir on détermine graphiquement q_m, b en portant $C_e/q_e = f(C_e)$.
- le modèle de Freundlich on détermine graphiquement K, n en portant $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$
- le modèle de Temkin on détermine graphiquement $B1, A$ en portant $q_e = f(\text{Ln}C_e)$
- le modèle de Dubinin–Redushkevich on détermine graphiquement q_s, B et E en portant $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$



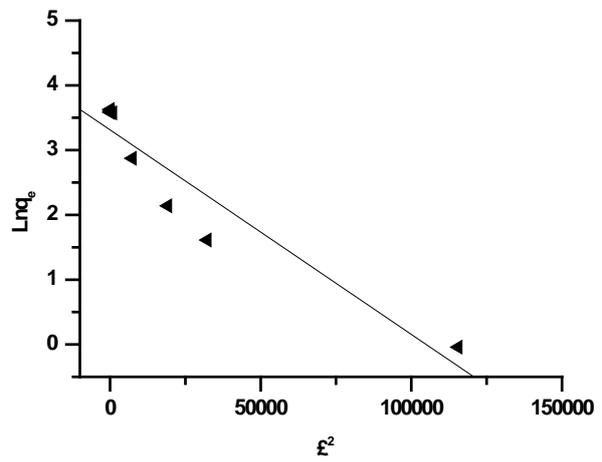
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

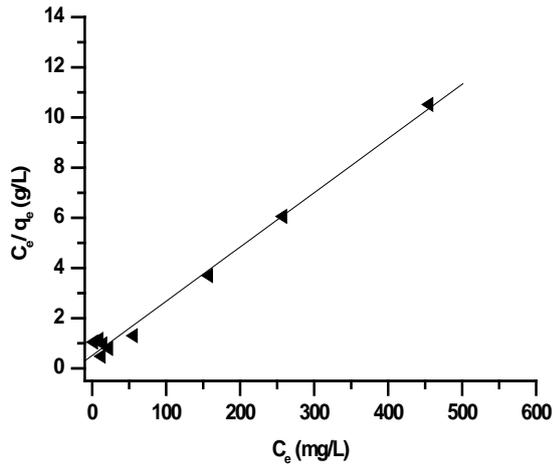


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln}C_e)$

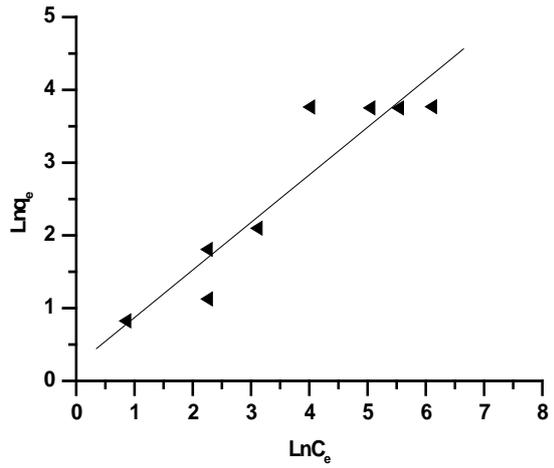


(d) Dubinin–Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

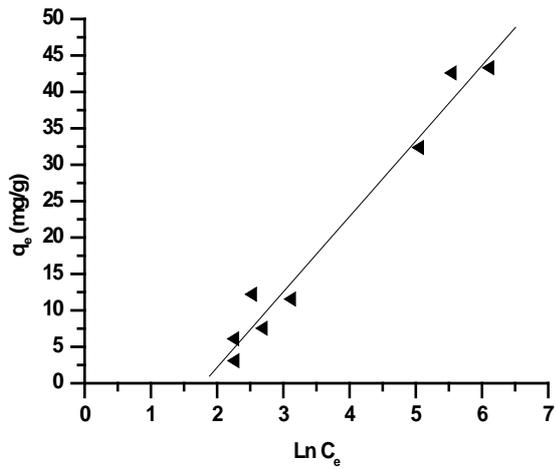
Figure IV.74 : Modélisation de l’isotherme d’adsorption du Cd(II) par l’argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin–Redushkevich.



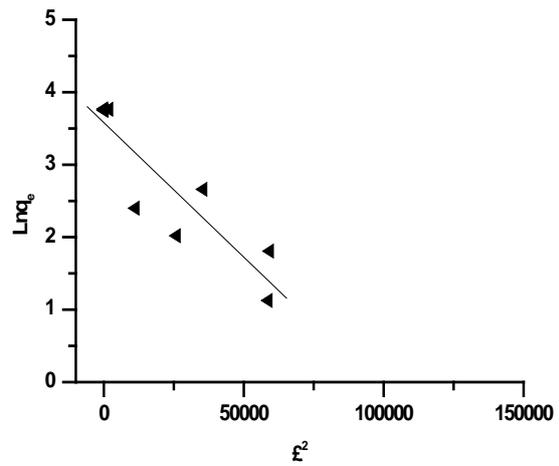
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

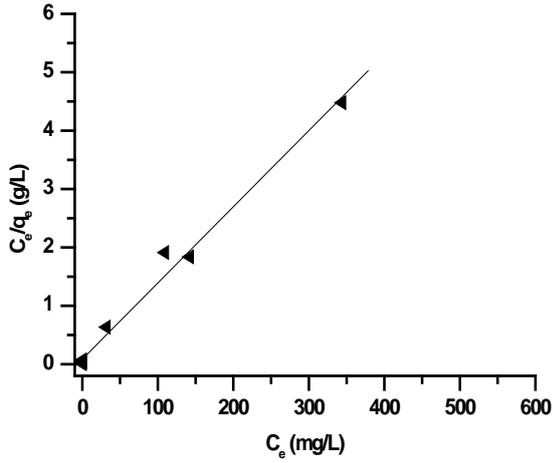


(c) Temkin, $q_e = f(\ln C_e)$

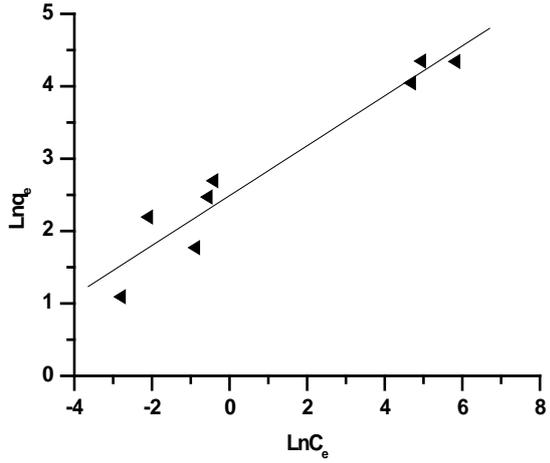


(d) Dubinin-Redushkevich, $\ln q_e = f(\epsilon^2)$

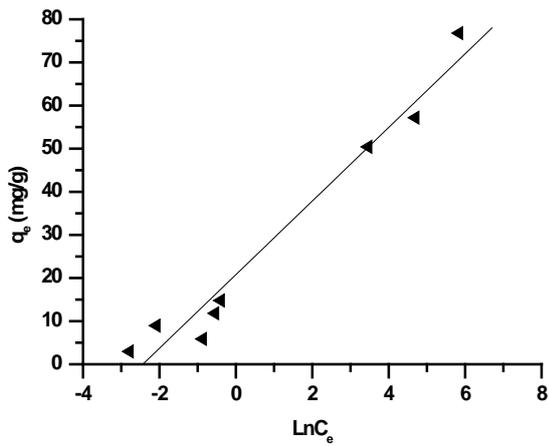
Figure IV.75 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Co(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



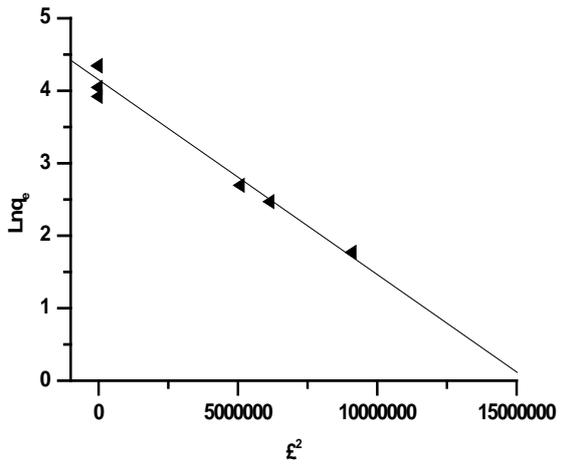
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln} q_e = f(\text{Ln} C_e)$.

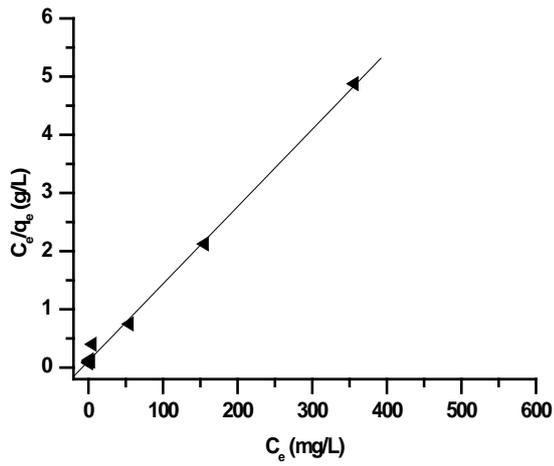


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln} C_e)$

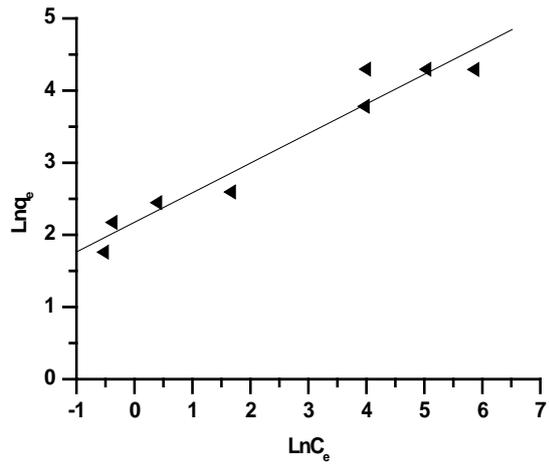


(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

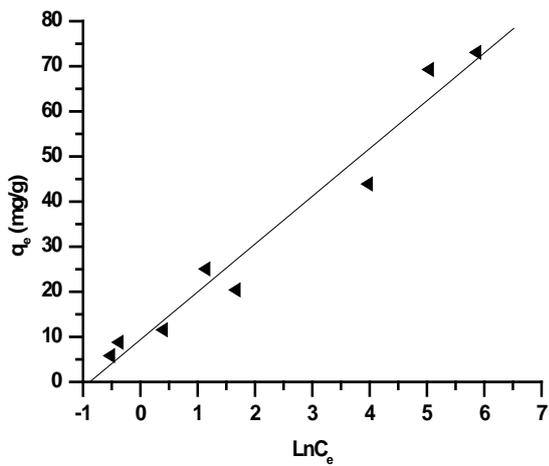
Figure IV.76 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cr(III) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



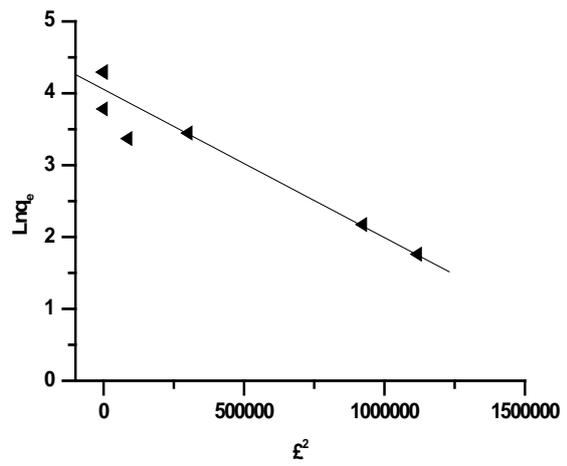
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

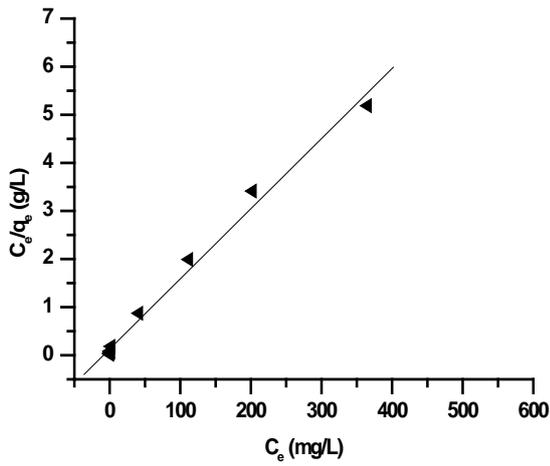


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln}C_e)$

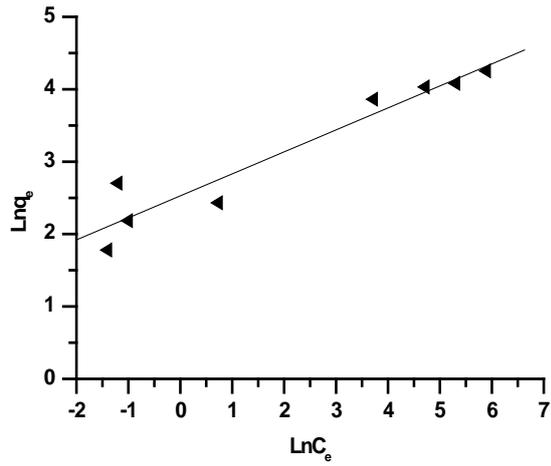


(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

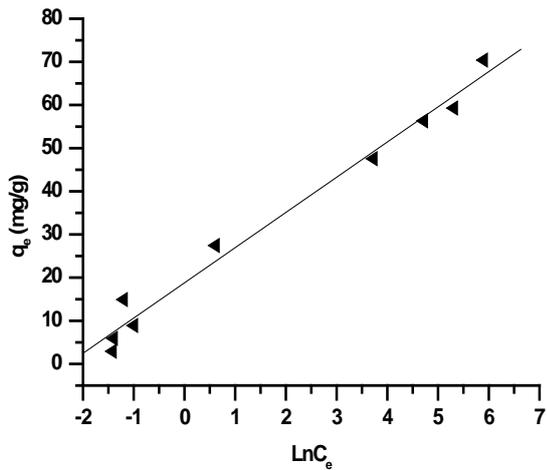
Figure IV.77 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



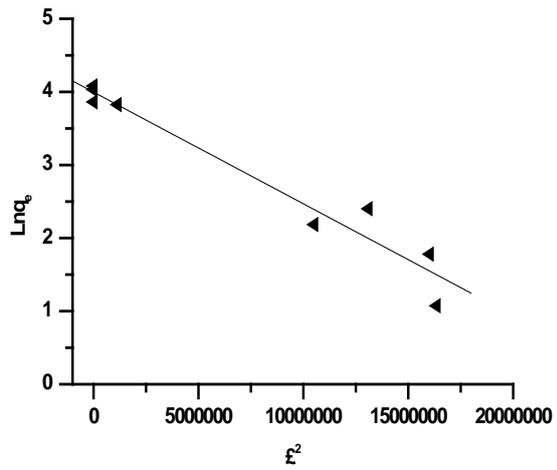
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln} q_e = f(\text{Ln} C_e)$.

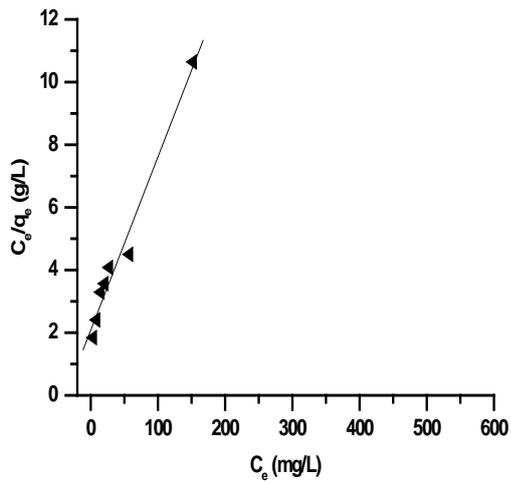


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln} C_e)$

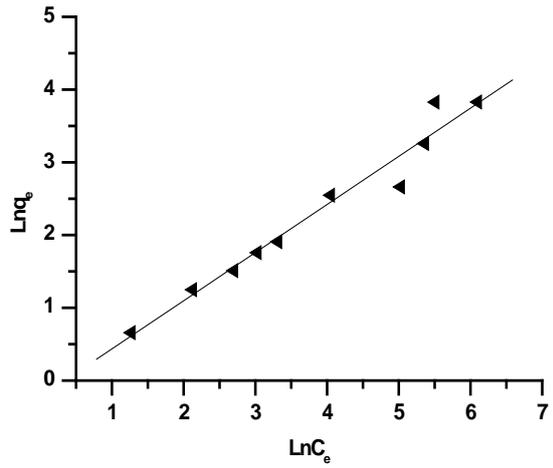


(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

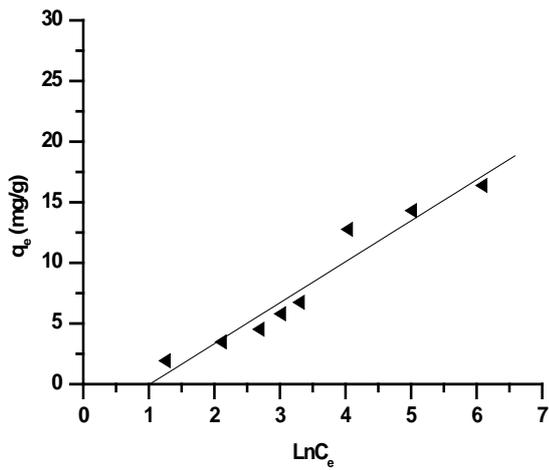
Figure IV.78 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Fe(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



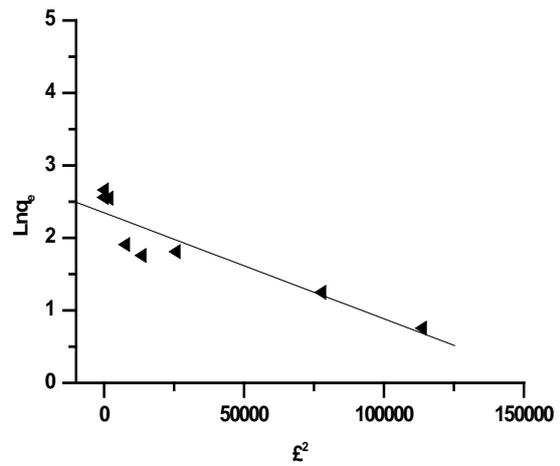
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

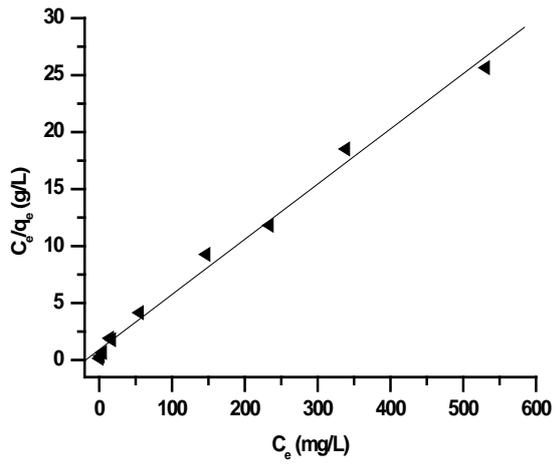


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln}C_e)$

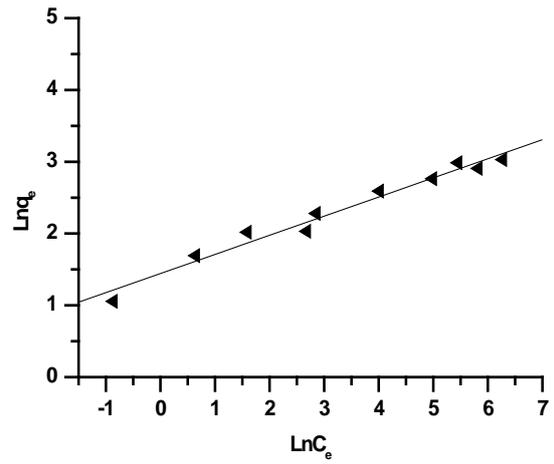


(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

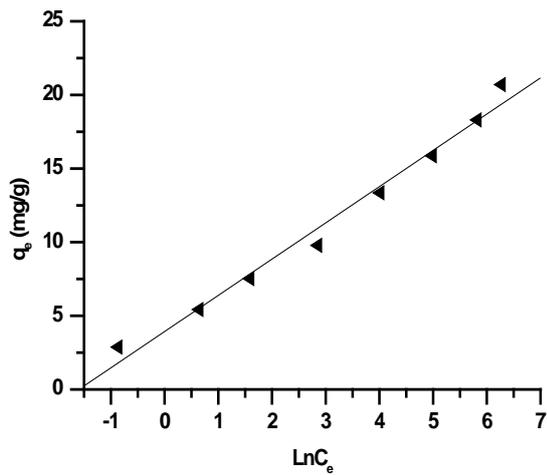
Figure IV.79 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Mn(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



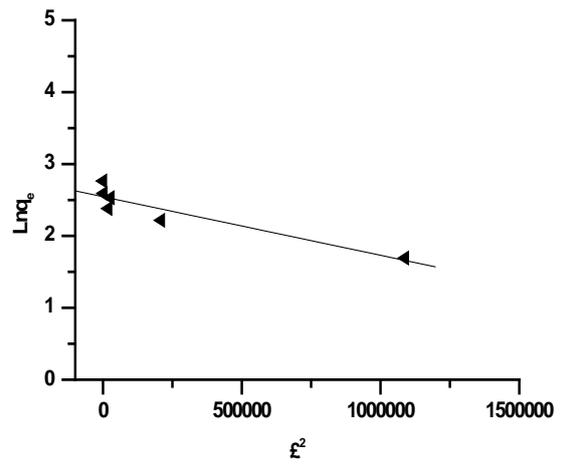
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln} q_e = f(\text{Ln} C_e)$.

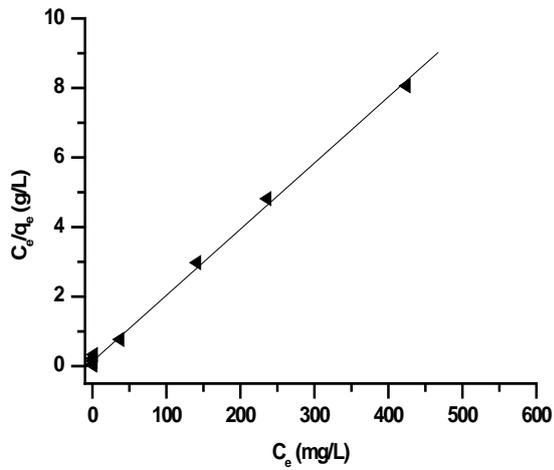


(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln} C_e)$

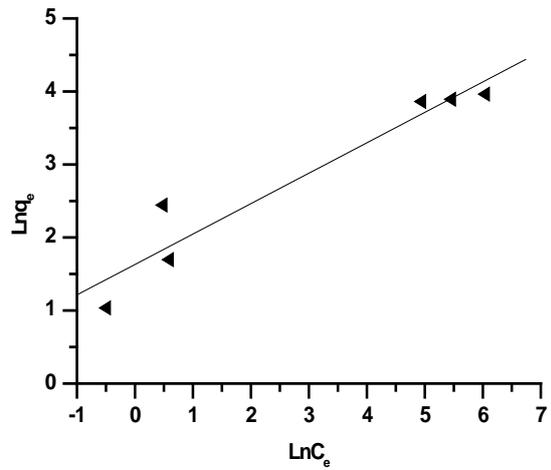


(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

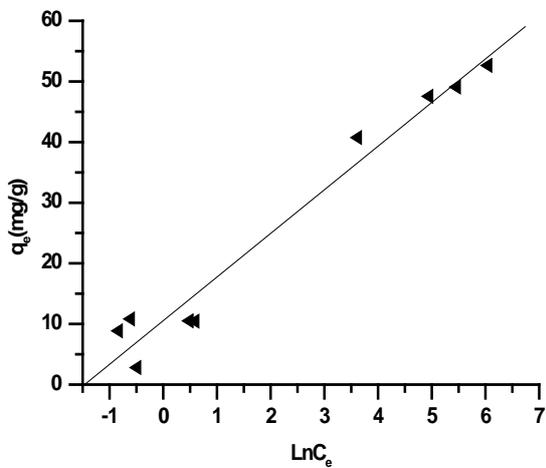
Figure IV.80 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Ni(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



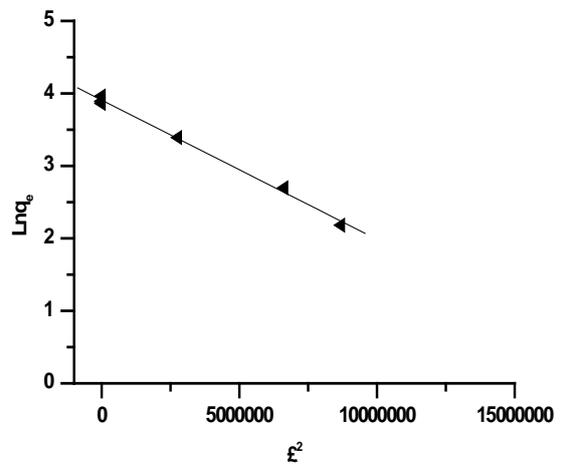
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

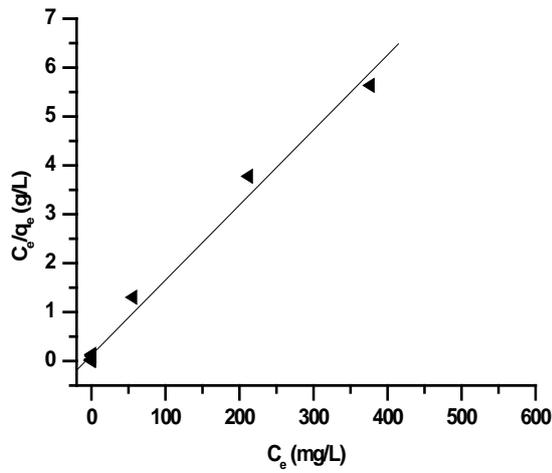


(c) Temkin, $q_e = f(\ln C_e)$

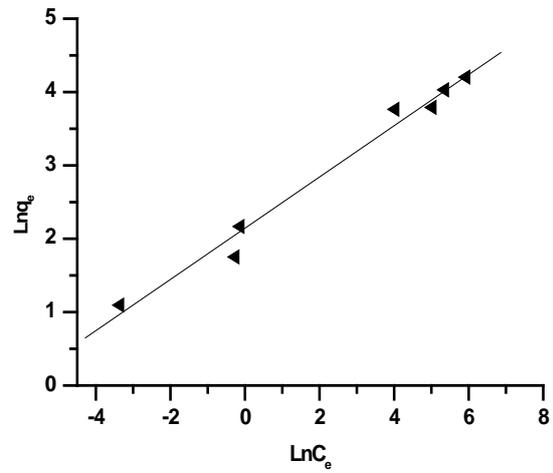


(d) Dubinin-Redushkevich, $\ln q_e = f(\epsilon^2)$

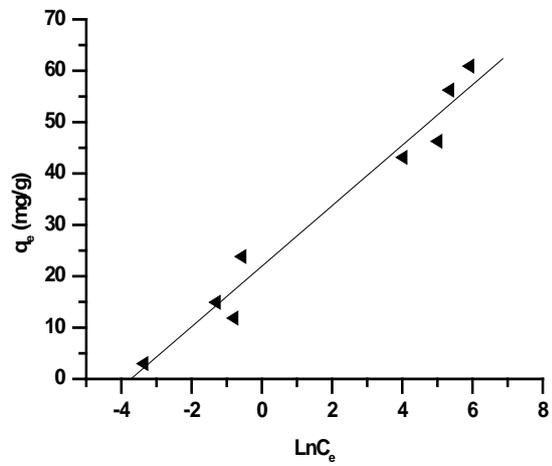
Figure IV.81 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Pb(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.



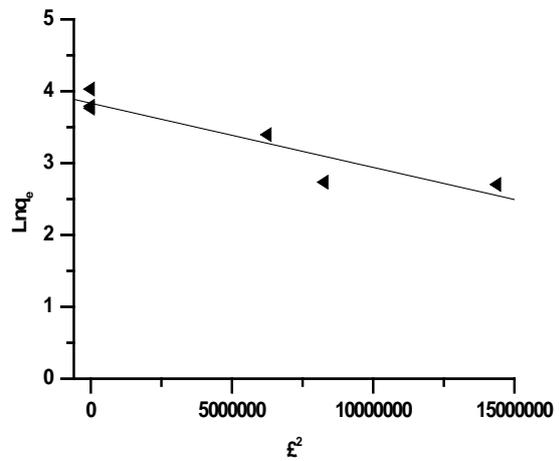
(a) Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.



(b) Freundlich, $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.



(c) Temkin, $q_e = f(\text{Ln}C_e)$



(d) Dubinin-Redushkevich, $\text{Ln} q_e = f(\epsilon^2)$

Figure IV.82 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Zn(II) par l'argile de Saf-Saf selon les modèles de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Dubinin-Redushkevich.

Tableau IV.8 : Les constantes des isothermes d'adsorption des métaux lourds étudiés par argile de Saf-Saf.

Metal	Langmuir		Freundlich				Temkin			Dubinin-Redushkevich			
	q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K	n	R^2	B	K_0 (L mg^{-1})	R^2	q_s (mol g^{-1})	B ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	E (kJ mol^{-1})	R^2
Cd(II)	39,90	0,03	0,99	1,39	0,56	0,97	10,05	0,05	0,98	27,48	$3,15 \times 10^{-5}$	0,13	0,95
Co(II)	46,25	0,04	0,99	1,24	0,65	0,93	10,36	0,16	0,98	35,87	$3,70 \times 10^{-5}$	0,11	0,95
Cr(III)	76,62	0,15	0,99	12,05	0,34	0,96	8,53	11,41	0,98	63,61	$2,68 \times 10^{-7}$	0,08	0,98
Cu(II)	75,35	0,11	0,99	8,79	0,41	0,97	10,59	2,42	0,98	57,65	$2,06 \times 10^{-6}$	0,09	0,96
Fe(II)	68,58	0,47	0,99	12,52	0,33	0,96	8,15	10,01	0,99	54,44	$1,52 \times 10^{-7}$	0,09	0,97
Mn(II)	18,07	0,02	0,99	0,79	0,66	0,98	3,38	0,36	0,97	10,45	$1,46 \times 10^{-5}$	0,21	0,92
Ni(II)	20,64	0,05	0,99	4,23	0,26	0,98	2,46	4,93	0,99	12,74	$8,14 \times 10^{-7}$	0,19	0,93
Pb(II)	52,57	0,14	0,99	5,10	0,41	0,96	7,19	4,32	0,98	49,80	$1,92 \times 10^{-7}$	0,10	0,99
Zn(II)	65,14	0,12	0,99	8,76	0,34	0,99	5,88	41,82	0,98	46,22	$8,93 \times 10^{-8}$	0,10	0,93

Les valeurs des paramètres du Langmuir, Freundlich, Dubinin–Redushkevich et Temkin sont récapitulés dans le tableau IV.8.

Selon le tableau IV.8 et après avoir analysé les résultats expérimentaux, et établi les isothermes d'adsorption des ions métalliques (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et, Zn^{2+}) sur le matériau étudié, nous avons étudiés et interpréter toutes les expériences que nous avons effectuées par les lois de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux selon ces modèles.

- ❖ Le modèle de Langmuir est valable pour seulement une monocouche adsorbée avec un nombre bien défini de sites d'adsorption uniformes et identiques énergétiquement [39], selon les équations (9) et (10) citées au paragraphe I.4.5 du Chapitre I.

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de l'adsorption des ions métalliques sur l'argile de Saf-Saf selon l'équation de Langmuir sont illustrées par les figures IV.74 jusqu'au IV.82. Ces résultats montrent que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions métalliques sur le matériau étudié avec des valeurs de capacité maximale d'adsorption q_m très proche des valeurs expérimentales sauf pour le cas de Mn(II) ($q_m = 18\text{mg/g}$) peut expliquer par l'énergie élevée dans les sites d'adsorption qui sont caractérisés par une faible capacité d'adsorption maximale q_m . Ces résultats sont confirmés par les travaux d'E. Eren [40]. En effet, les courbes des isothermes nous permettent de conclure que dans le domaine de concentrations utilisées, il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir ce qui indique la formation d'un recouvrement monomoléculaire des sites de la surface de l'argile [41,42], ces résultats sont confirmés par les constantes de Langmuir b et q_m mentionnées dans le tableau VI.9 avec des coefficients de corrélation R^2 dépassent 0,99 ce qui montre que ces résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir.

La variabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L établi par Hall et coll [43].

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (1)$$

Avec

C_0 : concentration initiale d'ions métallique (mg.L^{-1}),

b : constante reliée à l'énergie d'adsorption (du modèle Langmuir).

Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables;

Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables;

Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

Les valeurs de facteur de séparation adimensionnel R_L est inférieur à 1 pour tous les ions étudiés, d'où l'adsorption est très favorable [44,45] pour des concentrations initiale varie de 10 à 600 mg L^{-1} , on trouve des valeurs de R_L varie de 0,12 à 0,30 pour les ions métalliques étudiés à 25 °C, le tableau IV.9 regroupent les résultats de calcule de facteur de séparation adimensionnel. Ces valeurs calculées de R_L montrent bien une adsorption favorable des métaux sur l'argile de Saf-Saf.

Tableau IV.9 : Paramètres de Langmuir de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Métal	C_0 (mg.L^{-1})	b (L.mg^{-1})	q_m (mg.g^{-1})	R_L
Cd(II)		0,038	39,90	~ 0,29
Co(II)		0,042	46,25	~ 0,30
Cr(III)		0,152	76,63	~ 0,12
Cu(II)	10 < C_0 < 600	0,118	75,35	~ 0,15
Fe(II)		0,472	68,58	~ 0,05
Mn(II)		0,026	18,07	~ 0,36
Ni(II)		0,053	20,64	~ 0,24
Pb(II)		0,141	52,57	~ 0,14
Zn(II)		0,127	65,14	~ 0,18

- ❖ Le modèle de Freundlich, qui donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant [46], a été appliqué pour mesurer la capacité d'adsorption selon les relations (11) et (12) citées au paragraphe I.4.5 du Chapitre I.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le modèle conduit à un affinement de l'isotherme d'adsorption des métaux lourds étudiés avec des coefficients de corrélation varie de (0,93, 0,96 à 0,99). Les valeurs de coefficient d'adsorption K traduit le pouvoir adsorbant qui indique une capacité d'adsorption élevée, comme il est remarqué pour les ions Cr(III), Fe(II) et Cu (II) qui ont une capacité d'adsorption élevée par rapport aux autres adsorbats étudiés (12,05, 8,79 et 12,52), cette augmentation de la capacité d'adsorption provoque l'apparition des nouveaux sites d'adsorption [47,48,49]. Les paramètres d'intensité n sont des coefficients empiriques considérés comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption, lorsque n est proche de l'unité, il signifie qu'il y a une répartition constante du métal entre l'adsorbant et la phase liquide, d'après les valeurs de n obtenues (0,26 à 0,66) $n < 1$ l'adsorption est favorable [50,51].

Comparant à celle de modèle de Langmuir (0,99) nous pouvons dire que l'adsorption des métaux lourds étudiés sur l'argile de Saf-Saf obéissent plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich.

- ❖ Le modèle de Temkin a été appliqué aux résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf. L'isotherme de Temkin est donnée par les équations (13) et (14) citées au paragraphe I.4.5 du Chapitre I.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin sont présentés sur les Figures IV.74 jusqu'au IV.82. Les paramètres de Temkin et les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau IV.10. La variation de l'énergie d'absorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive, d'où l'endothermicité de l'absorption des métaux lourds étudiés (Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) par l'argile de Saf-Saf, Temkin et Pyzhev [52,53,54] ont considéré aussi que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait de façon linéaire avec la couverture en raison des interactions adsorbé /adsorbant (Chen et al.) [55] pour les ions de Co(II) indiquant que l'adsorption est exothermique ce qui est confirmé par les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.

Tableau IV.10 : Paramètres de Temkin de l'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Métal	B	ΔQ (J.mol ⁻¹),	R ²
Cd(II)	10,05	246,44	0,98
Co(II)	10,36	239,26	0,98
Cr(III)	8,536	290,39	0,98
Cu(II)	10,59	233,98	0,98
Fe(II)	8,159	303,80	0,99
Mn(II)	3,380	733,33	0,97
Ni(II)	2,461	1006,99	0,99
Pb(II)	7,196	344,43	0,98
Zn(II)	5,88	421,55	0,98

- ❖ L'isotherme Dubinin–Redushkevich (D–R) est appliquée afin de déterminer la nature du mécanisme de l'adsorption basé sur la théorie du potentiel en supposant que la surface de l'adsorbant est hétérogène (Kozłowski et al ; Roundhill et al.) [56,57]. Les équations de Dubinin–Redushkevich (D-R) (15) et (16) est citées au paragraphe I.4.5 du Chapitre I.

Les constantes isothermes de q_s et B sont obtenus à partir de l'ordonnée et la pente de la courbe de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , respectivement. La constante B (mol² kJ⁻²) donne l'énergie libre moyenne, E (kJ mol⁻¹) de l'adsorption par molécule de l'adsorbat quand il est transféré à la surface du solide de l'infini dans la solution et peut être calculé en utilisant la relation suivante [58]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2)$$

L'ampleur de E est utile pour estimer le type de processus d'adsorption. Les valeurs trouvées pour les métaux étudiée se situent entre 0,09 et 0,13 kJ mol⁻¹, qui est plus petit que la gamme d'énergie des réactions d'adsorption (16 kJ.mol⁻¹), sachant que les valeurs d'énergie variant de 1-7 kJ.mol⁻¹ indique la physisorption et les valeurs d'énergie variant de 8-15 kJ.mol⁻¹ indique l'échange d'ion (Li et al.) [59,60] ainsi, le type d'adsorption des métaux lourds sur l'argile de Saf-Saf a été défini comme l'adsorption physique (physisorption). Ce qui confirme le résultat des paramètres thermodynamiques.

IV.4. Etude de l'influence de la sélectivité des ions métalliques en système binaire sur la capacité d'adsorption

Dans le but d'approcher le cas réel de la pollution par les métaux lourds et sur la base de nos études précédentes et des résultats préliminaires de ce travail, il a été démontré que les ions Cr (III) ont une capacité de fixation élevée sur la surface argileuse de la marne Saf-Saf que d'autres ions métalliques étudiés. En vue de vérifier ce résultat, l'étude de la sélectivité des métaux lourds a été réalisée, la compétitivité des ions dans le mélange en système binaire met en évidence l'influence de la présence des ions Cd (II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn (II) sur l'adsorption des ions Cr(III). Cette étude a été faite à température ambiante (25 ± 2), pendant trois heures, avec une masse d'adsorbant de 1g à pH des mélanges obtenue et en utilisant des concentrations initiales des ions métalliques de 100 mg.L^{-1} . Les figures VI.83 jusqu'au IV 90, le tableau VI.11 montrent les résultats de cette expérience.

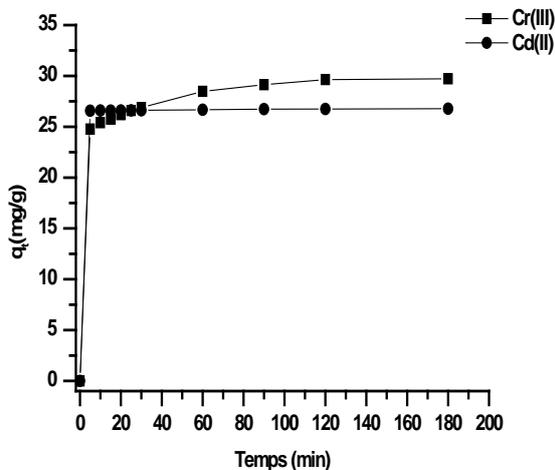


Figure IV.83 : Cinétique d'adsorption du Cd(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

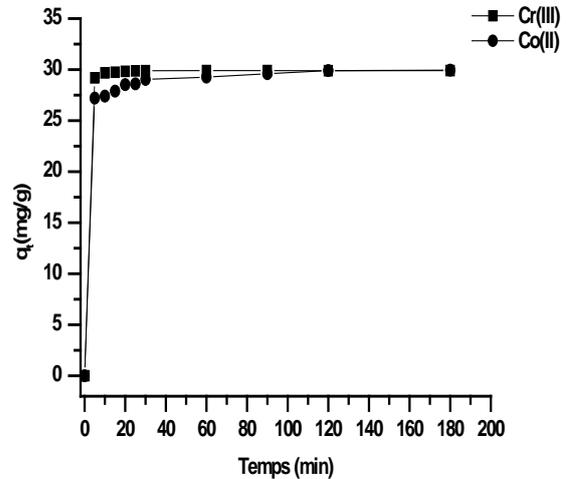


Figure IV.84 : Cinétique d'adsorption du Co(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

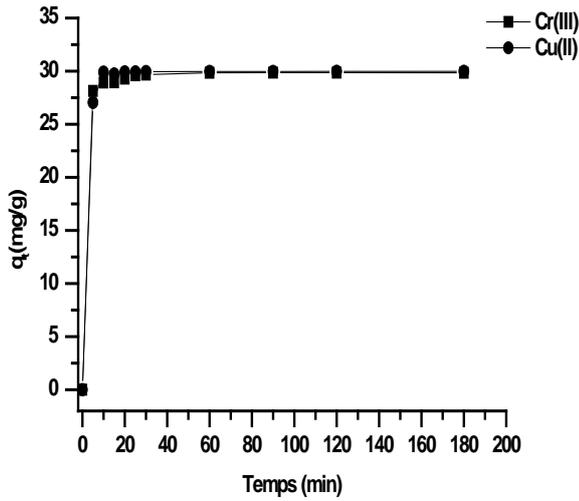


Figure IV.85 : Cinétique d’adsorption du Cu(II), Cr(III) en système binaire sur l’argile de Saf-Saf.

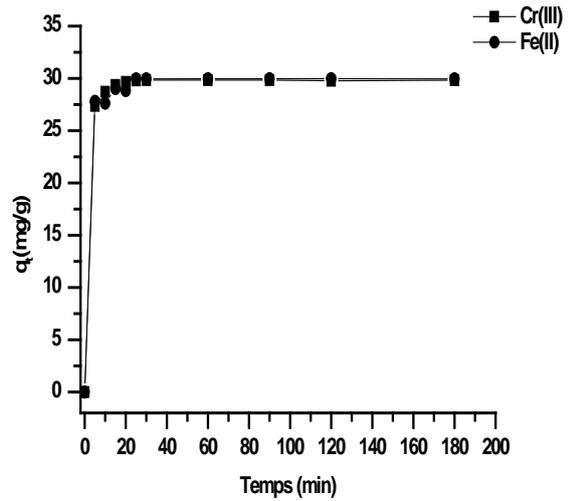


Figure IV.86 : Cinétique d’adsorption du Fe(II), Cr(III) en système binaire sur l’argile de Saf-Saf.

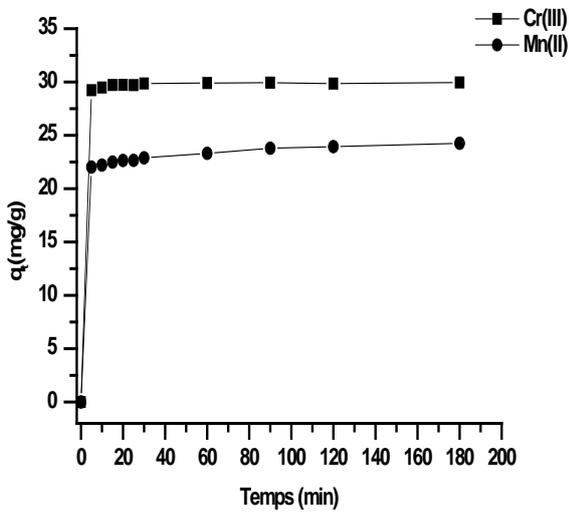


Figure IV.87 : Cinétique d’adsorption du Mn(II), Cr(III) en système binaire sur l’argile de Saf-Saf.

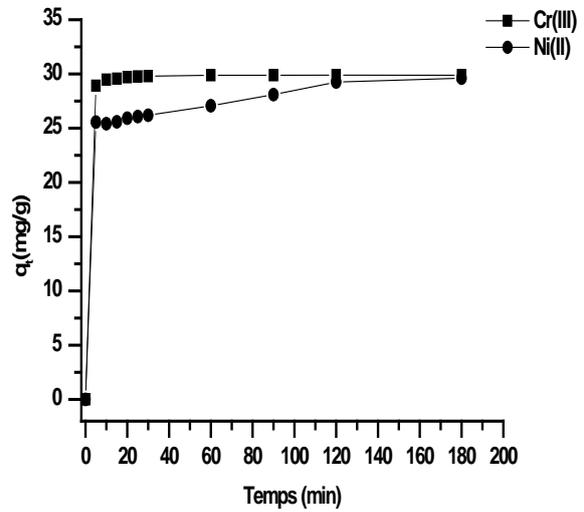


Figure IV.88 : Cinétique d’adsorption du Ni(II), Cr(III) en système binaire sur l’argile de Saf-Saf.

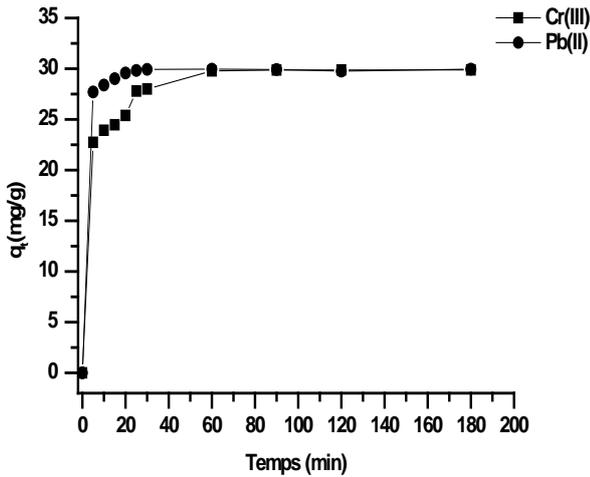


Figure IV.89 : Cinétique d'adsorption du Pb(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

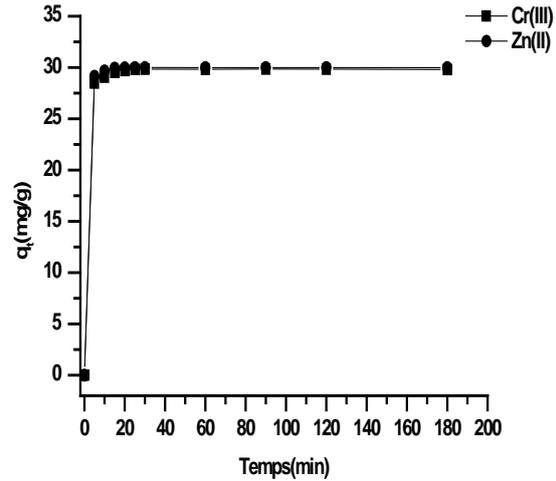


Figure IV.90 : Cinétique d'adsorption du Zn(II), Cr(III) en système binaire sur l'argile de Saf-Saf.

Les figures VI.83 jusqu'au IV 90, présentent des allures similaires caractérisées par une augmentation forte adsorption des ions Cr(III) sur l'argile dès les premières minutes de contact métal-argile, le tableau IV.11 récapitule les quantités et le temps d'équilibre des ions métalliques fixé par l'argile de Saf-Saf. Il ressort clairement de ces figures que l'argile de Saf-Saf semble avoir plus d'affinité pour les ions Cr(III). Le Chrome montre une meilleure sélectivité que les métaux lourds étudiés, nous constatons que la sélectivité des métaux lourds étudiés augmente quand le rayon de l'ion hydraté diminue ces résultats sont aussi confirmé par les travaux de R. Bouri et al [61, 62, 63], et pour expliquer plus l'affinité nous avons présenté les paramètres physico-chimiques des métaux étudiés sur le tableau IV.12.

La densité de charge, qui est égale au rapport (charge du cation) / (rayon ionique), est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent des ions métalliques à se fixer sur des supports. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation : un rapport élevé, reflète d'une force d'attraction importante, indique que le métal impliqué reste plutôt sous forme solvate. Dans ce cas, les possibilités d'adsorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport serait inférieur [64,65]. En comparant les valeurs de la densité de charge des métaux étudiés, le chrome serait plus sélectif que les autres ions métalliques, ce résultat est bien prouvé expérimentalement pour le chrome.

Donc on peut dire que les résultats obtenus ont montré l'importance du phénomène de compétition des ions surtout dans le cas de la rétention des métaux dans des rejets réel qui contiennent généralement différence ions métalliques

Tableau IV.11 : Résultat de sélectivité d'adsorption des métaux lourds par l'argile de Saf-Saf.

Métal		q _e (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Cr(III)		29,99	60
Cr(III) + Cd(II)	Cr(III)	29,71	80
	Cd(II)	26,78	
Cr(III) + Co(II)	Cr(III)	29,90	80
	Co(II)	29,60	
Cr(III) + Cu(II)	Cr(III)	29,98	60
	Cu(II)	29,85	
Cr(III) + Fe(II)	Cr(III)	29,95	60
	Fe(II)	29,82	
Cr(III) + Mn(II)	Cr(III)	29,95	120
	Mn(II)	24,25	
Cr(III) + Ni(II)	Cr(III)	29,88	120
	Ni(II)	29,61	
Cr(III) + Pb(II)	Cr(III)	29,96	60
	Pb(II)	29,88	
Cr(III) + Zn(II)	Cr(III)	29,99	60
	Zn(II)	29,81	

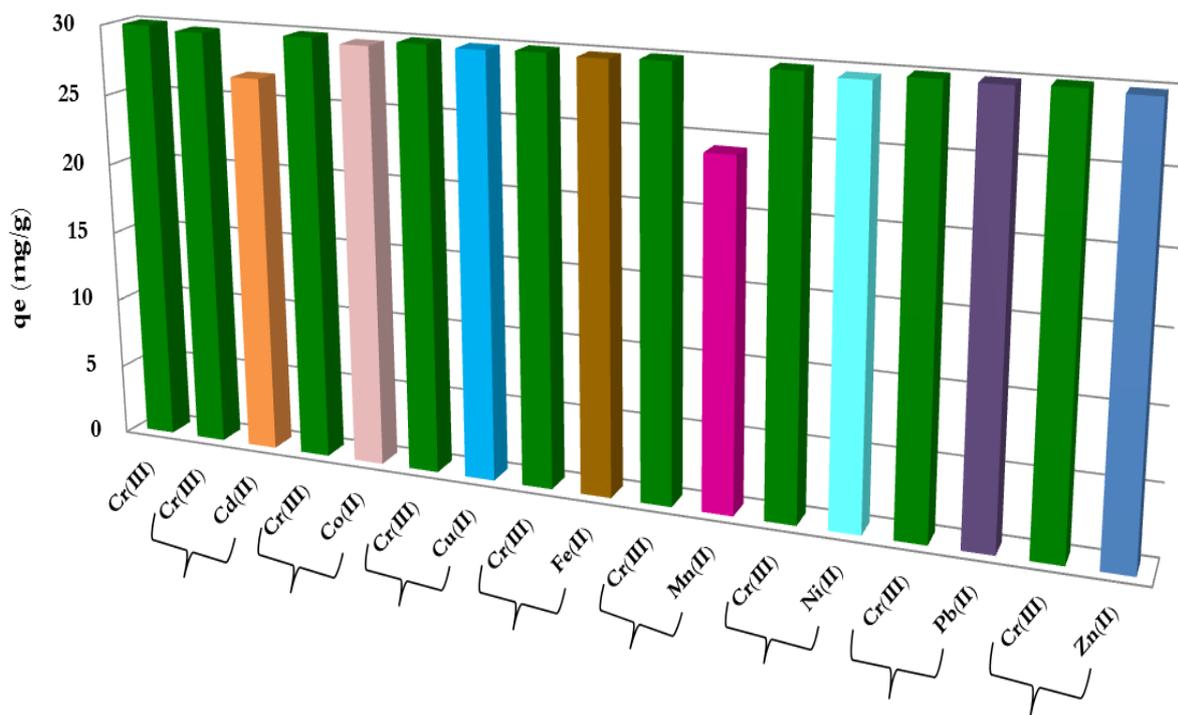


Figure IV.91 : Quantité fixée à l'équilibre de sélectivité des métaux lourds étudiés sur l'argile de Saf-Saf.

Tableau IV.12 : paramètres physico-chimiques des métaux lourds étudiés.

Métaux	Cd(II)	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Masse Atomique (g/mol)	112,41	58,93	51,99	63,54	55,84	54,93	58,69	207,2	65,39
Rayon Atomique (Å°)	1,54	1,25	1,27	1,28	1,26	1,79	1,24	1,54	0,82
Rayon Ionique (Å°)	0,97	0,78	0,61	0,96	0,76	0,67	0,69	1,32	0,74
Charge	2	2	3	2	2	2	2	2	2
Densité de charge ($/\text{Å}^\circ$)	2	2,5	5	2	2,6	3	3	1,5	2,7

Partie II : Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience

L'étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d'élimination du chrome par adsorption sur l'argile de Saf-Saf est importante, dépend de plusieurs paramètres (le pH, la température et la concentration) qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influents lors de l'élimination du chrome. Dans le but d'optimiser ces paramètres, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier les paramètres selon un plan d'expérience.

IV.5. Optimisation des paramètres d'adsorption du Chrome sur l'argile de Saf-Saf.

Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption, un facteur de conception complète de la n^k type a été utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs en cours de vérification [66]. Dans notre étude, nous allons utiliser un modèle de plan factoriel 3^n , où 3 représente le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et $n = 3$ le nombre de ces paramètres. La réponse qui lie ces trois paramètres (pH, Température, concentration) correspond à la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Les limites des domaines de variables doivent tenir compte des résultats des expériences préliminaires précédentes.

Dans notre étude, une série de 27 expériences a été faite selon une conception factorielle 3^3 , en variant le pH (X_1), la température (X_2) et la concentration (X_3) dans des gammes bien appropriées [23]. Trois niveaux de variation pour chaque paramètre ont été considérés comme le montre le tableau IV.13.

Tableau IV. 13 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
pH	X_1	2	2,5	3
Température (°C)	X_2	20	25	30
Concentration (mg/L)	X_3	80	100	120

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

IV.5.1. Conception des expériences

Les résultats d'adsorption ont été exprimés en termes de quantité fixée du Cr(III) à l'équilibre par le matériau étudié. Les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.14 et IV.15.

Tableau IV.14 : Résultats des expériences réalisées

N° d'expérience	pH X ₁	Température (°C) X ₂	Concentration (mg/L) X ₃	Fonction de réponse Q _e (mg/g) Y
1	2	20	80	26,30
2	2	20	100	27,28
3	2	20	120	27,14
4	2	25	80	27,59
5	2	25	100	28,65
6	2	25	120	28,30
7	2	30	80	25,36
8	2	30	100	26,85
9	2	30	120	26,42
10	2,5	20	80	28,62
11	2,5	20	100	29,73
12	2,5	20	120	28,39
13	2,5	25	80	27,15
14	2,5	25	100	29,23
15	2,5	25	120	28,81
16	2,5	30	80	26,03
17	2,5	30	100	27,11
18	2,5	30	120	27,02
19	3	20	80	28,20
20	3	20	100	28,56
21	3	20	120	29,41
22	3	25	80	28,84
23	3	25	100	29,98
24	3	25	120	28,42
25	3	30	80	26,36
26	3	30	100	27,72
27	3	30	120	27,62

Tableau IV.15 : Résultats de la conception expérimentale du couple argile- Chrome.

N° d'expérience	Niveaux des facteurs			Fonction de réponse
	X ₁	X ₂	X ₃	q _e (mg/g)
1	-1	-1	-1	26,30
2			0	27,28
3			+1	27,14
4		0	-1	27,59
5			0	28,65
6			+1	28,30
7		+1	-1	25,36
8			0	26,85
9			+1	26,42
10	0	-1	-1	28,62
11			0	29,73
12			+1	28,39
13		0	-1	27,15
14			0	29,23
15			+1	28,81
16		+1	-1	26,03
17			0	27,11
18			+1	27,02
19	+1	-1	-1	28,20
20			0	28,56
21			+1	29,41
22		0	-1	28,84
23			0	29,98
24			+1	28,42
25		+1	-1	26,36
26			0	27,72
27			+1	27,62
(28, 29, 30) ^a	0	0	0	29,53, 29,34, 29,21

^(a)Trois essais additionnels au point (0, 0, 0) ont été réalisés pour le calcul du « test student's » du « test Fisher's » [67].

D'après le tableau IV.15, la valeur du q_e la plus élevée est de (29,98 mg/g) a été obtenue avec l'utilisation d'un pH élevé et de température et concentration moyenne.

IV.5.2. Calcul et l'amélioration du modèle

La modélisation du pouvoir adsorbant est réalisée sur la base des 27 valeurs mesurées, en utilisant le modèle polynomial de Taylor du deuxième ordre [68]. Le tableau IV.16 récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets individuels des paramètres, avec leurs interactions possibles.

Tableau IV.16 : les coefficients du modèle.

Variable	Modèle	
	Coefficient	Valeur
X_0	a_0	29,27
X_1	a_1	-0,24
X_2	a_2	0,665
X_3	a_3	2,203
X_1X_2	a_{12}	-0,451
X_1X_3	a_{13}	-0,890
X_2X_3	a_{23}	-1,25
X_1^2	a_{11}	-1,99
X_2^2	a_{22}	-0,262
X_3^2	a_{33}	-0,534
$X_1X_2X_3$	a_{123}	-0,377

La fonction de réponse du modèle complet s'écrira comme suit :

$$Y = 29,27 - 0,24 X_1 + 0,665 X_2 + 2,203 X_3 - 0,451 X_1X_2 - 0,589 X_1X_3 - 1,25 X_2X_3 - 1,99 X_1^2 - 0,262 X_2^2 - 0,534 X_3^2 - 0,377 X_1X_2X_3$$

la forme de la surface de réponse, tracée trois fois en fixant successivement l'un des trois paramètres à la valeur centrale, selon les équations suivantes le tableau IV.17.

Tableau IV.17 : Les Fonctions spécifiques pour une variable fixe

Variable codée, $X_i=0$	Modèle Polynomial
$X_1=0$	$Y = 29,27 + 0,665 X_2 + 2,203 X_3 - 1,25 X_2X_3 - 0,262 X_2^2 - 0,534 X_3^2$
$X_2=0$	$Y = 29,27 - 0,24 X_1 + 2,203 X_3 - 0,589 X_1X_3 - 1,99 X_1^2 - 0,534 X_3^2$
$X_3=0$	$Y = 29,27 - 0,24 X_1 + 0,665 X_2 - 0,451 X_1X_2 - 1,99 X_1^2 - 0,262 X_2^2$

Les représentations 3-D résultantes de la fonction de réponse sont illustrées dans les figures 92, 93 et 94. La proximité autour de ces valeurs centrales est censée inclure l'optimum.

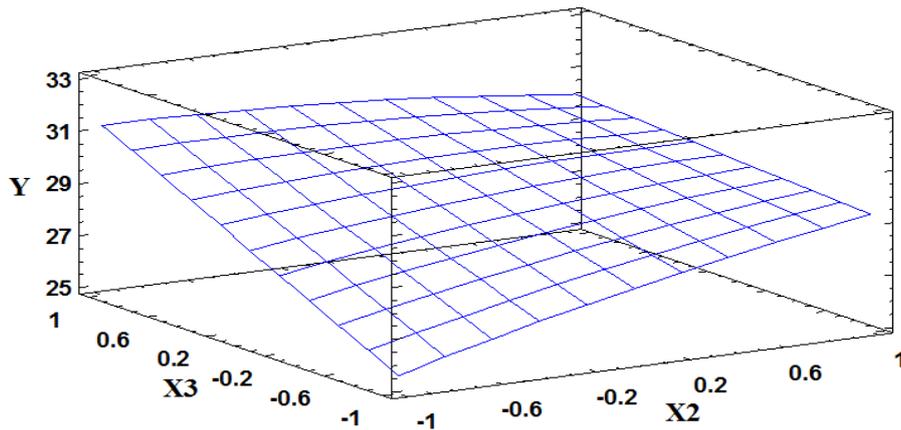


Figure IV. 92 : Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf pour $X_1 = 0$, X_2 : Température, X_3 : Concentration

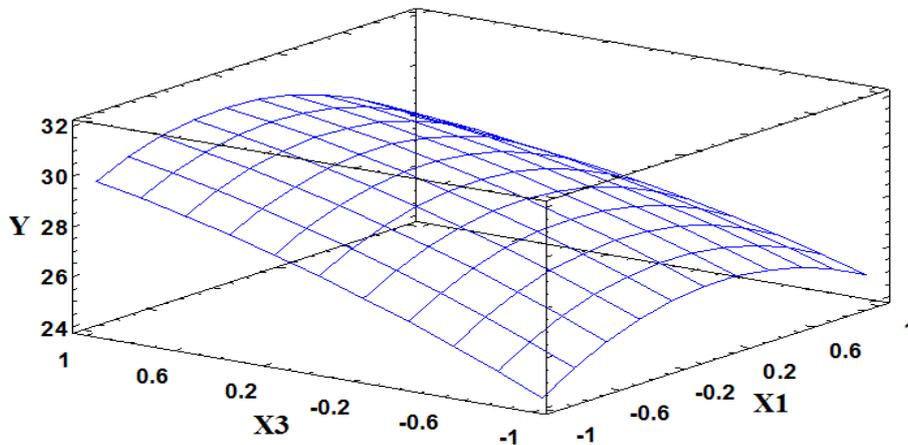


Figure IV. 93 : Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf pour $X_2 = 0$, X_1 : pH, X_3 : Concentration

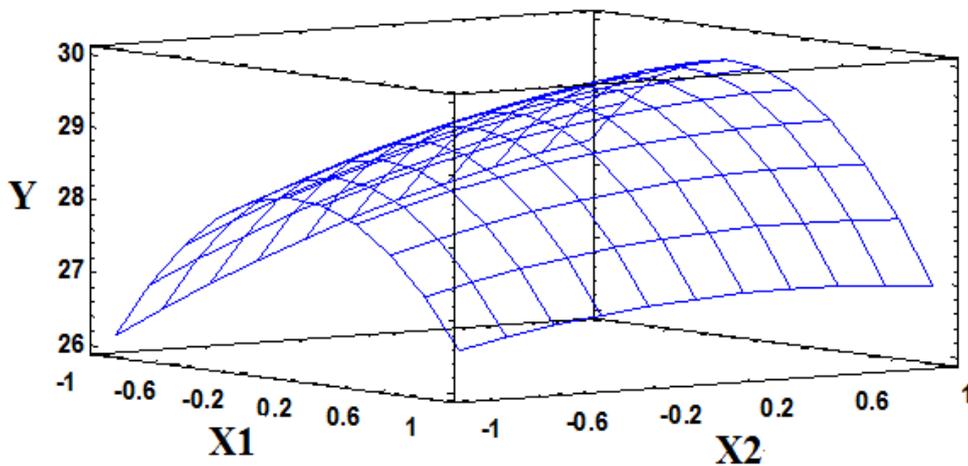


Figure IV. 94 : Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf pour $X_3 = 0$, X_1 : pH, X_2 : Température

Pour vérifier si notre modèle décrit parfaitement le processus étudié et pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats, il faut déterminer quels coefficients pourraient être négligés et cela par le calcul de «test Student's» et du « test Fisher's » [69,70] L'adéquation du modèle dépend de l'exactitude des différentes mesures. Les principales erreurs pendant les manipulations. Pour cela, trois expériences additionnelles au point central (0, 0, 0) sont exigées pour estimer l'erreur moyenne en valeur de chaque coefficient sur la base d'un modèle de variance aléatoire. Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18 : Les résultats du modèle.

	Symbole / Equation	valeur
Nombre de paramètre	P	3
Nombre de niveau	L	3
Nombre des expériences	N	27
Nombre d'essais au point (0, 0, 0)	n	3
Modèle de variance	υ	2
Réponse au point (0, 0, 0)	y_{01}, y_{02}, y_{03}	29,53, 29,34, 29,21
Valeur moyenne au point (0, 0, 0)	$y_0 = \Sigma y_{0i} / 3$	29,36
La variance	$S^2 = \Sigma [y_{0i} - y_0]^2 / \upsilon$	0,0259
L'écart type	S	0,160
Facteur de risque	A	0.05 (95%)*
Le facteur du test Student's	$t_{\upsilon, 1-\alpha/2}$	4.3
Erreur moyenne sur les coefficients	$\Delta b_i = \pm t_{\upsilon, 1-\alpha/2} \cdot S / N^{0.5}$	± 0.133
Nombre des coefficients restants	R	9
Réponse du modèle au point (0, 0, 0)	$a_0 (y_{000})$	29,27
Anomalie sur le rendement moyen	$d = y_0 - b_0$	0,18
Erreur sur l'anomalie moyenne	$\Delta d = \pm t_{\upsilon, 1-\alpha/2} \cdot S \cdot (1/N + 1/n)^{0.5}$	± 0.421
Moyennes des 27 expériences	$y_m = \Sigma y_i / 27$	27,81
Variance résiduelle	$S_r^2 = \Sigma [y_i - y_m]^2 / (N-R)$	5082,4
Test de Fisher's	$F = S_r^2 / S^2$	196233

* le facteur de risque ($\alpha = 0.05$) est choisi arbitrairement. Dans notre cas, un intervalle de confiance de 95% est considéré comme satisfaisant.

Après une confiance de 95% ($\alpha = 0,05$) et pour un modèle de variance égal à 2, pour les trois expériences au point central, le facteur du test Student's ($t_{0,1-\alpha/2}$) est égal à (4.3).

Par conséquent, l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés en utilisant les 27 expériences, serait $\Delta b_i = \pm 0,133$ à 95%.

D'après le calcul du test Student's, il en résulte que $|b_i| < |\Delta b_i|$ pour les coefficients a_{12} et a_{123} . En conséquence, ces coefficients doivent être enlevés du modèle mathématique parce que leurs effets sur la fonction de réponse est peu significatif [67]. Le nouveau modèle résultant sera le suivant :

$$Y = 29,27 - 0,24 X_1 + 0,665 X_2 + 2,203 X_3 - 0,451 X_1 X_2 - 0,589 X_1 X_3 - 1,25 X_2 X_3 - 1,99 X_1^2 - 0,262 X_2^2 - 0,534 X_3^2 - 0,377 X_1 X_2 X_3$$

La valeur $d = 0.18$ qui présente l'anomalie entre la valeur de q_e moyen de la marne et la réponse du modèle pour les trois expériences additionnelles au point (0, 0, 0) est plus petite que l'erreur sur l'anomalie moyenne ($\Delta d \pm 0,421$), cela indique que le modèle est valide dans le domaine des paramètres étudiés [71].

IV.5.3. Optimisation des paramètres

La détermination des valeurs de paramètres optimales est réalisée par la dérivation du modèle polynomial à chaque variable codée fixée ($X_i = 0$), La détermination graphique a été réalisée en utilisant les conditions de concentration de Chrome moyenne, pH moyen et la température a été fixée à une valeur moyenne (censée être à proximité de l'optimale). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.19. est représenté dans la figures IV.95.

Tableau IV.19 : Valeurs optimales des paramètres.

Paramètres	Variable codée	Valeurs adimensionnelles	Valeurs optimales réelles
pH	X_1	-0,090	2,03
Température (°C)	X_2	-0.781	24
Concentration (mg/L)	X_3	-1,053	81

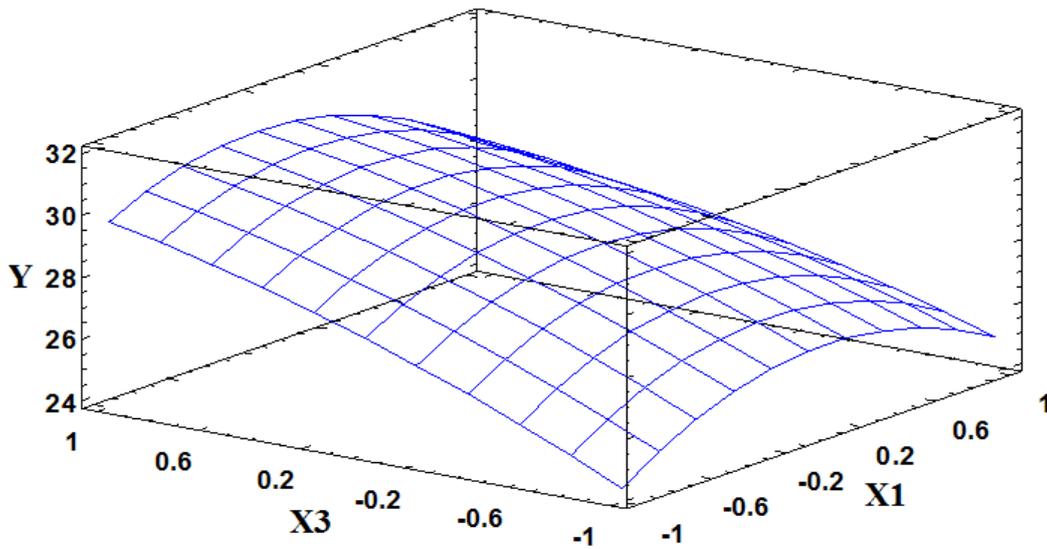


Figure IV. 95 : Représentation (3D) de q_e de Cr(III) de l'argile de Saf-Saf pour $X_2 = 0$, X_1 : pH, X_3 : Concentration

On remarque bien que les calculs d'optimisation ont donné des valeurs dans les domaines choisis (pH = 2,03, la température = 24°C et concentration = 81 tr/min), ce qui confirme encore une fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'adsorption des métaux lourds.

L'approche par le plan d'expérience, consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques. L'utilisation et l'intérêt des plans d'expériences conduit à établir un plan comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

Partie III : Traitement de rejet (lixiviât) par adsorption sur l'argile de Saf-Saf

A l'heure actuelle, l'utilisation des matériaux argileux comme adsorbant dans les différentes applications de la dépollution des eaux est bien maîtrisée à l'échelle du laboratoire. Néanmoins, cette méthode n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle pour le traitement des rejets résiduels réels. Le rejet à l'état brut, sans aucun traitement préalable, engendre les impacts suivants : pollution des sols, contamination des eaux souterraines et de surface, impacts sur la santé et l'environnement, ...etc.

L'objectif de cette partie est caractérisation du lixiviat de la CET de Saf-Saf de la ville de Tlemcen en estimant les risques qu'ils présentent, On propose un procédé de traitement des eaux usées et lixiviats peu coûteux et efficace.

Dans cette étude, nous tenons en compte les résultats de quelques paramètres indicateurs de la pollution des eaux comme la DCO, la turbidité, pH et la conductivité. Le tableau IV.20 et IV.21 regroupe les résultats de cette étude avec les normes et les valeurs limites d'un rejet.

Tableau IV.20 : Paramètres organoleptiques et physico-chimiques de lixiviat étudié.

Paramètres	Etat de rejet Avant traitement	Etat de rejet Après traitement	Valeurs limites des rejets [72, 73, 74]
Paramètres globaux			
Couleur du rejet	Noir	Marron claire	/
Odeur	des ordures	sans	/
pH	8,42	9,54	4,5 - 9
Conductivité (mS/cm)	41,7	36,8	30,6
Turbidité (NTU)	267	158	/
O₂ (mg/L)	1,15	7,32	4,8
DCO (mg/L)	5760	298,33	500
Salinité (g/L)	23,4	20,2	
Principaux ions (mg/L)			
Sulfate (SO₄²⁻)	57,66	49,86	8 – 500
Nitrate (NO₃⁻)	4214,5	2299,4	150 – 4500
Phosphate (PO₄²⁻)	0	0	50
Chlorure (Cl⁻)	6140,5	5134,30	2500

Tableau IV.21 : Paramètres physico-chimiques de lixiviat étudié.

Paramètres	Valeur de rejet Avant traitement (mg/L)	Valeur de rejet Apres traitement (mg/L)	Valeurs limites des rejets (mg/L) [75, 76, 77]
Cd	2,312	0,002	0,1
Co	1,757	1,060	0,5
Cr	2,012	1,707	0,05
Cu	0,443	0,016	0,5
Fe	6,868	5,005	1- 5
Mn	0,231	0,151	1
Ni	4,321	3,22	0,5
Pb	22,90	15,20	0,1
Zn	1,238	0,215	2

Les résultats des analyses physico-chimiques sont présentés dans le tableau IV.20 et IV.21. Le rejet étudié, présente une couleur brunâtre indiquant l'influence des déchets de la décharge sur la qualité des eaux. Les teneurs en éléments chimiques déterminées avant et après traitement sont importantes.

- ❖ Le pH de lixiviat est environ de 8,42. La valeur observée révèle que le potentiel d'hydrogène est légèrement neutre à alcalin, le pH basique caractérise les décharges anciennes avec des lixiviats âgés ou stabilisés [78] donc la valeur de pH obtenue dans le lixiviat pourrait être liée à la faible concentration de composés organiques volatiles. En effet, lors de la fermentation acide, première phase de la décomposition anaérobie des déchets, les percolâtes jeunes sont riches en composés organiques volatiles. Au cours de cette phase, les valeurs de pH enregistrées sont généralement inférieures à 4 [79]. Au fur et à mesure du vieillissement de la décharge, le lixiviat s'appauvrit en composés organiques volatiles. Ceci va alors entraîner une montée du pH à 7 ou plus [80].
- ❖ Le lixiviat étudié a une conductivité électrique élevée de l'ordre de 41,7mS/cm due aux apports, par la décharge, de lixiviat très minéralisé, en générale les fortes valeurs ont enregistrées en saison sèche, par contre les faibles conductivités ont obtenues en

saison pluvieuse les faibles valeurs pourraient s'expliquer par le phénomène de dilution. En effet, pendant la saison des pluies, les lixiviats reçoivent une quantité importante d'eau entraînant une dilution considérable des éléments chimiques en présence [81, 82].

- ❖ La turbidité est de 267 NTU, la teneur importante dans le lixiviat est liée à la faible concentration en oxygène dissous elle est de l'ordre de 1,15 mg/L, le lixiviat est donc pollué ce qui confirme les résultats de Beaux et al [83] qui stipule qu'une eau est dite polluée si elle a une teneur en oxygène dissous inférieure à 3 mg/l.
- ❖ la concentration en DCO, est de 5760 mg/L, la valeur élevée de la DCO indique une charge organique élevée. Le facteur renseigne sur la dégradabilité des molécules organiques et l'âge relatif des lixiviats étudiés [84]. la charge organique du lixiviat diminue progressivement avec les temps, la fraction organique devenant de plus en plus difficile à la biodégradation, la diminution de la biodégradabilité est due au relargage, dans le milieu de grosses macromolécules organiques de type substances humiques selon Renou et al [85].
- ❖ Les concentrations en sulfate, nitrate et chlorure sont respectivement de 57,66 mg/l, 4214,5mg/l et 6140,5 mg/l, la teneur de sulfate dans le lixiviat est inférieure à la limite de détection dans un rejet, les nitrates constituent le stade final de l'oxydation de l'azote et représentent la forme d'azote au degré d'oxydation le plus élevé présent dans l'eau, sa teneur dans le lixiviat est dans la limite de détection, par rapports aux valeurs des chlorures qui dépasse largement les valeurs limites des normes [86, 87]. Sous l'effet de la température et des réactions d'oxydation, d'hydrolyse et de reminéralisation des déchets par les bactéries (stimulation de l'activité enzymatique bactérienne), le lixiviat devient riche en éléments minéraux tels que les chlorures [88]. Donc on peut dire que la conductivité électrique est influencée par l'évolution des concentrations en chlorures qui sont déterminée principalement par ces ions.
- ❖ En ce qui concerne les métaux lourds, les concentrations en cuivre, manganèse et en zinc de lixiviat sont inférieures à la valeur limite de rejet. La concentration en métaux lourds (Cd, Cr, Co, Fe et Ni) est assez forte et varie entre 1,757 mg/L et 6,868 mg/L. Toutefois, certains métaux lourds comme le fer, l'aluminium et le nickel ont une concentration élevée. La présence de ces métaux dans le lixiviat pourrait être liée à la mise en décharge des objets, tels que les accumulateurs électriques, les boîtes en métal, le PVC etc.

Par ailleurs, le métal le plus abondant dans les lixiviats est le Pb, sa concentration est de 22,9 mg/L pour les lixiviats cette teneur élevée du plomb dans le lixiviat supérieure aux normes admises et indique une pollution métallique au plomb. Généralement la concentration en métaux lourds dans les lixiviats de décharge est importante et se trouve dans la fraction colloïdale suite à des phénomènes de précipitation est les différents modes de réaction de complexation ainsi que la composition minéralogique du milieu [89].

IV.6. Cinétique d’adsorption des métaux lourds de lixiviat sur l’argile de Saf-Saf.

Pour étudier les cinétiques de traitement de rejet (lixiviat) par adsorption sur l’argile marneuse de Saf-Saf, le protocole opératoire est le même que celui utilisé pour les cinétiques d’adsorption des métaux lourds étudiés précédemment. Le procédé consiste à mettre en contact la solution de rejet avec une quantité de matériau et suivie la variation de la concentration en fonction du temps jusqu’à l’équilibre, c’est à dire que la concentration devenue constante ce qui correspond à la concentration finale du rejet. La figure IV.92 représente la cinétique d’adsorption des métaux lourds de lixiviat sur l’argile de Saf-Saf.

D’après les résultats obtenus de cinétique de rétention des ions métalliques de rejet nous pouvons dire que cette méthode est efficace pour le traitement des eaux usées. La cinétique eu un temps de contact court de l’ordre de quelques minutes (20 min). L’adsorption sur le support n’est pas spécifique seulement pour l’élimination des ions mais aussi pour les autres paramètres indicateurs d’une pollution, comme l’odeur, la D.C.O et la turbidité du rejet, les résultats de traitement sont regroupe dans les tableaux IV.20 et IV.21.

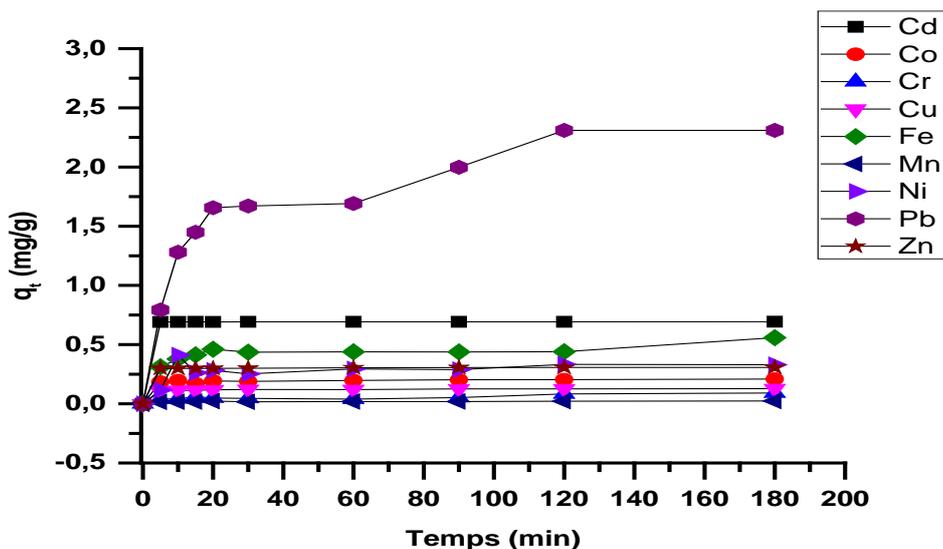


Figure IV.96 : Cinétique d’adsorption des métaux lourds de lixiviat sur l’argile de Saf-Saf.

– Effet de masse de matériau

L'étude de l'effet de masse de matériau sur la cinétique de fixation des ions est important sur la quantité de matière fixée. Pour étudier cet effet, nous avons réalisé des expériences qui permettent de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre. La figure IV.97 représente l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse du matériau.

Afin d'optimiser la masse d'argile utilisée pour l'élimination des métaux lourds, l'étude a été effectuée avec différentes masses initiales variant de 0,25 g jusqu'à 2 g, dans un domaine de pH de solution, durant 180 minutes et pour un volume de 300 mL. D'après la figure IV.97, nous constatons que pour des faibles masses de support (0,25 g à 0,75g), l'argile fixe une quantité importante des métaux lourds dans lixiviat. Cependant pour des masses élevées jusqu'à 2 g le matériau fixe une quantité des métaux beaucoup plus importante, on peut l'expliquer par le nombre important des sites actives vis a vie de la quantité de matériau présent en solution.

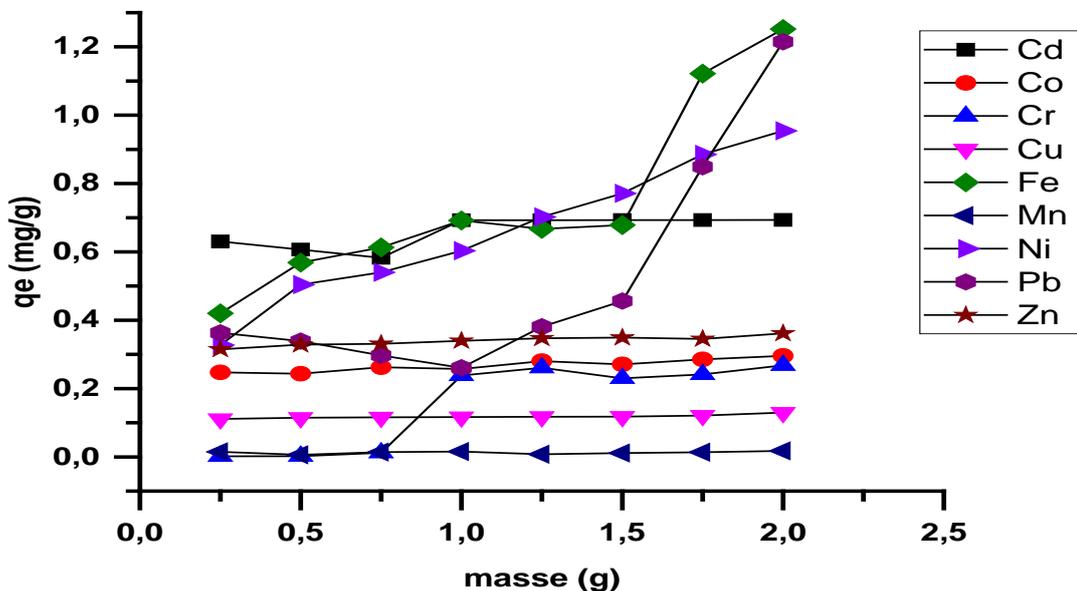


Figure IV.97 : Etude de l'effet de masse sur le pouvoir de rétention des métaux lourds de lixiviat sur l'argile de Saf-Saf.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'élimination des métaux lourds (Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) par l'argile marneuse de Saf-Saf.

Le choix de ce procédé (adsorption) est purement économique dans le but du traitement des métaux lourds car notre matériau a montré son efficacité à éliminer 80 % des ions métalliques étudiés avec une cinétique relativement rapide, l'équilibre est atteint après 30 min, la modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Ensuite, nous avons réalisé une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur le taux d'élimination des métaux lourds étudiés. Ces facteurs sont le pH, la concentration initiale du métal, la température et l'agitation magnétique.

- Le pH influe de façon importante sur l'adsorption des ions métalliques étudiés
- Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est spontané
- une bonne diffusion des différents adsorbats vers le matériau assure par une vitesse d'agitation de 400tr/min
- le processus de la rétention des ions métalliques par l'argile est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique.
- En système binaire a un effet antagoniste est observé quel que soit le métal adsorber.

Cette démarche est nécessaire pour fixer les paramètres optimaux et évaluer leurs interactions mutuelles, elle a permis de déterminer les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Redushkevich de chacune des ions métalliques étudiés.

En deuxième étape, nous avons effectué un plan d'expérience dans le but d'optimiser des conditions opérations de la réaction de rétention des pollutions minérale, afin d'établir un plan comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

Finalement, nous avons réalisé une étude sur un rejet réel (lixiviat de centre d'enfouissement technique CET de Saf-Saf) dans le but de valoriser notre support pour l'élimination des métaux lourds de lixiviat de la décharge de Saf-Saf.

Références

- [1]: S. Liang, X.Guo, Q.Tian, *Desalination*, 275, **2011**, 212-216
- [2]: S. Rengaraj, C.K. Joo, Y. Kim, Yi, Jongheop. *Journal of Hazardous Materials*, B102, **2003**, 257.
- [3]: N.A. Badawy, A.A. El-Bayaa, E.A. AlKhalik. *Ionics*. 16, **2010**, 733–739.
- [4]: I. Marzouk Trifi, « Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée ». Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est Créteil-France, **2013**.
- [5]: S. Bekkouche, « Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons » Thèse de Doctorat de l'Université Mentouri Constantine, Algérie, **2012**.
- [6]: O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. *Journal of Hazardous Materials*. 147, **2007**, 401–411.
- [7]: M. C. Ncibi' *Journal of Hazardous Materials* 153, **2008**, 207–212.
- [8]: A. Dabrowski, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 1-3, **2001**,135–224.
- [9]: S. Arris, « Etude, Exploration et identification des processus de rétention des métaux lourds par certains sous-produits agricoles » Thèse de Magister de l'Université de Constantine, Algérie **1999**.
- [10]:V.H-Morales, R. Nava, Y.J. A-Silva, S.A.M-Sanchez, J.J.P. Bueno et B.Pawlec, *Microporous Mesoporous. Materials*, 160, **2012**, 133.
- [11]: I. Ghodbane, O. Hamdaoui. *Journal of Hazardous Materials*, 160, **2008**, 301–309.
- [12]: S.S. Baral, S.N.Dasa, P. Rath. *Biochemical Engineering Journal*, 31(3), **2006**, 216-222.
- [13]: C. Achraf, B. Jacques, E. kacemi kacem, M.A. Bouchaid. *Journal of Hazardous Materials*, 95 (1-2), **2002**, 29-46.
- [14]: A.F. Ngomsik, A. Bee, J.M Siaugue, D.Talbot, V. Cabuil, G. Cote. *Journal of Hazardous Materials*, 166, **2009**, 1043–1049.
- [15]: M.S. Mansour, M.E. Ossman et H.A. Farag, *Desalination*, 272, **2004**,165.
- [16]: You-Ting Meng, Yuan-Ming Zheng, Li-Mei Zhang, Ji-Zheng He, *Environmental Pollution* 157, **2009**, 2577–2583
- [17]: Hikmet Sis, Turan Uysal, *Applied Clay Science* 95, **2014**, 1–8.
- [18]:F. Belaïb, A-H Meniai, M. Benchikh Lehocine, M. Morcellet, M. Bacquet, B.Martel, A. Mansri, *Desalination* 166, **2004**, 371-377.
- [19]: Machawe M. Motsa, Justice M. Thwala, Titus A.M. Msagati, Bhekie B. Mambaa, *Physics and Chemistry of the Earth* 36, **2011**, 1178–1188.

- [20]: J. Valente Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marin, A. Arago'n-Pin˜a, J. Josafat Salazar-Rabago, S. Leyva-Ramos, *Adsorption* 22, **2016**, 297–308.
- [21]: M. Bencheikh Lehocine, S. Arris, A-H. Meniai, M. Morcellet, M. Bacquet, B.Martel, et A. Mansri, *Chemical Engineering Technology*, wiley-VCH, Germany **2003**;
- [22]: S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan, *Adsorption*, 13, **2007**, 41–51.
- [23]: B. Makhoukhi, 'Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles' Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, Algérie **2008**.
- [24]: Y.C. Sharma, S.N. Kaul, C.H. Weng, *Environmental Pollution*, 150, **2007**, 251-257.
- [25]: F. Choumane, « Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses » Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, Algérie **2015**.
- [26]: K. Gopal Bhattacharyya, S. Sen Gupta, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, **2008**, 114–131.
- [27]: S. Malamisa, E. Katsou, *Journal of Hazardous Materials*, 252– 253, **2013**, 428– 461.
- [28]: J. Echeverria, J. Indurain, E. Churio, J. arrido, *Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects* 218, **2003**, 175–187.
- [29]: B. Alyz, S. Veli, *Journal of Hazardous Materials*, 167, **2009**, 482–488.
- [30]: M. Emin Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, *Journal of Hazardous Materials*, 141, **2007**, 77–85.
- [31]: M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, *Dyes and Pigments*, 75, **2007**, 701-713.
- [32]: M.A. Al-Ghoutia, M. A.M. Khraisheh, M. N.M. Ahmad, S. Allen, *Journal of Hazardous Materials* 165, **2009**, 589–598.
- [33]: C.Gok, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301, **2014**, 641-51.
- [34]: I. Belbachir, B. Makhoukhi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, **2017**, 105-111.
- [35]: G.Krishna, Bhattacharyya, S. Sen Gupta, *Adsorption*, 12, **2006**, 185-204.
- [36]: S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan, *Adsorption*, 13, **2007**, 41–51.
- [37]: A.W. Marczewski, M. Seczkowska1, A. Deryo-Marczewska, M. Blachnio, *Adsorption*, 22, **2016**, 777–790.
- [38]: M. Ghoul, « Silice polyethyleneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux » Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille, France **2003**.
- [39]: A.O Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. DADA, *Journal of Applied Chemistry*, 3, **2012**, 38-45.

- [40]: E. Eren, Journal of Hazardous Materials, 159, **2008**, 235-244.
- [41]: S.El asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales » Thèse de doctorat Université de Mohammed V Agdal, Rabat, Maroc **2009**.
- [42]: Naima Gherbi, « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels » Thèse de doctorat Université de Constantine, Algérie **2008**.
- [43]: I. Langmuir, 'The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. American Chemical Society, 38, **1916**, 2221–2295.
- [44]: A. K. Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das, Chemical Engineering Journal, 123, **2006**, 43-51.
- [45]: M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A.H assari, A. Hamidi, N. Aziz, A. Ramli, A. Jaya paul et A. Dhas, Dyes and pigments Journal, 72 (2), **2007**, 446-453.
- [46]: H. Freundlich, on adsorption in solutions, Z Physik. Chem 57, **1906**, 385-471.
- [47]: U.K. John Oubagaranadin, Z.V.P. Murthy et P.S. Rao, Indian Chemical Engineer, 49, **2007**, 196-204.
- [48]: Ch. Djelloul « experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles » Thèse de doctorat Université de Biskra, Algérie **2014**.
- [49]: M.U. Khobragade, Anjali Pal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, **2014**, 2295–2305.
- [50]: M.G.A. Vieiraa, A.F. Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.C. da Silva, Journal of Hazardous Materials, 177, **2010**, 362–371.
- [51]: M.M. Motsa, J. M. Thwala, Titus A.M. Msagati, Bhekhe B. Mamba, Physics and Chemistry of the Earth, 36, **2011**, 1178–1188.
- [52]: Fadi 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 doctorat Université de Poitiers. France **2008**.
- [53]: M. I. Temkin, Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non-homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, Journal of Physical Chemistry 15, **1941**, 296-332.
- [54]: M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, Chemosphere 65, **2006**, 1999-2008.
- [55]: Chen. J.M.N., Hao. O.J.N., Environmental Science and Technology, 28, **1998**, 219–251.
- [56]: Kozłowski. CA, Walkowiak. W., Water Research journal, 36, **2002**, 4870-4876.
- [57]: Roundhill. D.M., Koch. H.F., Chemical Society Reviews, 31, **2002**, 60–67.

- [58]: T.S. Singh, K.K. Pant, *Separation and Purification Technology*, 36, **2004**, 139–147.
- [59]: Li. C., Chen. H., Li. Z., *Process Biochemistry Journal*, 39, **2004**, 541–545.
- [60]: Z. Aksu, E. Kabasakal, *Separation and Purification Technology*, 35, **2004**, 223–240.
- [61]: R. Bouri, « Elimination des métaux lourds sur matériaux mésoporeux » Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie **2016**.
- [62]: A. Sdiri, M. Khairy, S. Bouaziz, S. El-Safty, *Applied Clay Science*, 126, **2016**, 89-97.
- [63]: E. Kokkinos, K. Soukakos, M. Kostoglou, M. Mitrakas, *Environmental Science and*
- [64]: A. Sdiri, T. Higashi, R. Chaabouni, F. Jamoussi, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, **2012a**, 1191-1204.
- [65]: A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 11, **2014**, 1081-1092.
- Pollution Research*, DOI 10.1007/s11356-017-9738-2, July 28, **2017**.
- [66]: S. Khnazarova, V. Katarov, *Experiment optimization in chemistry and chemical engineering*, MIR Publishers (Ed.), Moscow **1982**.
- [67]: B. Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie **2009**
- [68]: J.C. Bergonzini et C. DUBY, *Analyse et planification des expériences*. Edition Masson, Paris. **1995**
- [69]: R.A. Fisher, *Statistical methods for research workers*, Edinburgh, Edition Oliver and Boyd. **1925**, 239.
- [70]: N. Bouzaouit- Boudjeniba, « Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences » Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba-Algérie **2016**.
- [71]: G. Sado et M.C. Sado, *Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité*. Edition Afnor, Paris. **2000**.
- [72]: I. A. Talalaj, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 12, **2015**, 2791–2800.
- [73]: M. Pazoki, M. A. Abdoli, A. Karbassi, N. Mehrdadi, K. Yaghmaeian, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12, **2014**, 12.
- [74]: Chi Kim Lim, T. W. Seow, Ch. H. Neoh, M. H. Md Nor, Z. Ibrahim, I. Ware, S. H. Mat Sarip, *3 Biotech*, 6, **2016**, 195.
- [75]: Junling Gao et al, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 14, **2015**, 93-122.

- [76]: G. Kalčíková, M. Zupančič, E. A. Levei, M. Miclean, A.J. Englande, A. Žgajnar Gotvajn, *Environmental Monitoring and Assessment* 187, **2015**, 489.
- [77]: A. Razali Ishak, Sh. Mohamad, T. Kheng Soo, F. Shahul Hamid, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 222, **2016**, 263 – 271.
- [78]: A. Zalaghi, F. Lamchouri, H. Toufik, M. Merzouki, *Journal of Materials and Environmental Science*. 5 (5), **2014**, 1643-1652.
- [79]: A.E. Kouassi, E. Ahoussik, Y.B. Koffi, K. Kouamei, N. Soro, J.Biemi, *Larhyss Journal*, 19, **2014**, 63-7.
- [80]: P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baum, A. Ledin, T.A. Christensen, *Crit.,Reviews in Environmental Science & Technology*, 32,(4) **2002**, 297-336.
- [81]: M. Verma, R. Naresh Kumar, *Perspectives in Science*, 8, **2016**, 492- 494.
- [82]: S.K. Maiti, S. De, T. Hazra, A.Debsarkar, A. Dutta, *Procedia Environmental Sciences*, 35, **2016**, 391–399.
- [83]: J. F. Beaux, *L'environnement, Repères pratiques*. Nathan. 160, **1998**.
- [84]: N. Amaral-Silva, R.C. Martins, S. Castro-Silva, R.M. Quinta-Ferreira, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, **2016**, 527–533.
- [85]: S. Renou, S. Poulain, J. Gagnaire, B. Marrot et P. Moulin, *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 310, **2008**.
- [86]: R.M. Toklo, R.G. Josse, N.Topanou, A. F. C. Togbe, P. Dossou-Yovo And B. Coulomb, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 13, **2015**, 921-928.
- [87]: M. El Kharmouz, M. Sbaa, A.Chafi, S. Saadi, *Larhyss Journal*, 16, **2013**, 105-119.
- [88]: K. Kaczorek, S. Ledakowicz, *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 29, **2006**, 291-304.
- [89]: A.A. Tahiri , F. Laziri, Y. Yachaoui, S. El Jaafari, A.H. Tahiri, *European Scientific Journal*, 10, (35) **2014**, 1857 – 7881.

CONCLUSION
GENERALE



Conclusion Générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques dans l'eau. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

La première partie de cette thèse a fait le point bibliographique sur les matériaux plus précisément les argiles est leur efficacité dans la fixation des polluants minérales et organiques et les différentes techniques de dépollution des métaux lourds, en insistant particulièrement sur l'adsorption.

La deuxième partie de ce travail, on a réalisé une caractérisation de support solide utilisé, par le biais de techniques connues comme la diffraction de rayon X (DRX), l'infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la BET, les résultats obtenus lors de cette étude montrent qu'il s'agit d'une marne aluminosilicate proche à la bentonite qui possède une granulométrie très fine et présentant une surface relativement faible de l'ordre de $38 \text{ m}^2/\text{g}$, avec une capacité d'échange cationique (CEC) de $48 \text{ méq}/100 \text{ g}$.

Les premiers essais, en batch, ont permis de mettre en évidence une adsorption assez rapide de ces métaux étudiés sur l'argile marneuse de Saf-Saf. On note que le matériau absorbe des quantités importante avec une cinétique très rapide plus de $20\text{mg}/\text{g}$ des ions métalliques sont éliminés au bout de 5 minutes pour Pb(II), Zn(II), Cr(III), Fe(II), Ni(II) et Co(II) et 10 minutes pour Mn(II), Cu(II) et Cd(II), l'équilibre est atteint après 30 minutes. A l'état d'équilibre l'argile fixe davantage les métaux lourds de l'ordre décroissant Cr(II) > Ni(II) > Zn(II) > Fe(II) > Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II) > Mn(II). Le model de La cinétique d'adsorption des métaux lourds est de même ordre (pseudo seconde ordre) décrit bien l'adsorption sur l'argile marneuse de Saf-Saf.

L'influence de certains paramètres tels que le pH, température, la concentration initiale et la vitesse d'agitation, permis d'étudier l'effet de ces paramètres sur la cinétique de rétention des ions métalliques sur le support argileux, on a détruit que le pH a un effet importante sur le mécanisme de fixation des ions métalliques vis-à-vis d'autre paramètres étudiés, la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique, l'effet

de la température en fonction de la quantité fixé sur le matériau peut expliquer par la perturbation et la déstabilisation des liaisons de types physique mis en jeu, la variation de la concentration initiale a permis de fixer la concentration optimale des ions métallique, l'excès des ions en solution traduit par saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption, la vitesse d'agitation influe sur diffusion des adsorbats vers le support utilisé, une bonne diffusion assure par une bonne vitesse d'agitation (400 tr/min).

L'étude thermodynamique sur l'adsorption des ions métalliques ont permis de suggérer des processus endothermique pour les ions Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) et exothermique pour l'ion Co(II). Les valeurs faibles de cette chaleur suggèrent l'existence d'une adsorption physique qui mettrait en jeu des forces d'attraction faibles de types Van Der Wals pour les ions métalliques Cd(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II). Notons que pour les ions Cr(III) et Cu(II) on a obtenue des valeurs importantes (supérieur >40KJ/mole) suggèrent une chimisorption.

La modélisation des isothermes d'adsorption aux modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich et Temkin a permis de déterminer la teneur de saturation des ions métalliques. Le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions métalliques sur le matériau étudié avec des valeurs de capacité maximale d'adsorption q_m très proche des valeurs expérimentales, les valeurs de n de Freundlich caractérisant l'affinité des ions métallique étudiés pour l'argile de Saf-Saf sont inférieures à 1. Les valeurs du coefficient K traduisant le pouvoir d'adsorption des métaux lourds fixé sur le matériau étudié, les valeurs de l'énergie d'adsorption E (du modèle Dubinin-Redushkevich D-R) sont normalement indicatrices du type d'adsorption trouvées se situent entre 7 et 15 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indiquent que l'adsorption des ions métalliques sur l'argile étudié est une réaction de physisorption. D'après les valeurs de constante de Temkin B , on a pu déduire que la réaction d'adsorption est exothermique.

La sélectivité des métaux lourds étudiés en système binaire a un effet antagoniste observe au cours de la cinétique de fixation des ions métalliques vis-à-vis le Chrome, la quantité fixé augmente quand le rayon de l'ion hydraté diminue.

Un plan expérimental a été appliqué pour optimiser les effets de trois facteurs : Le pH, la température et la concentration sur la rétention de Cr(III) par l'argile marneuse de Saf-Saf, ce plan factorielle 3^3 permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ainsi, de trouver rapidement les conditions

expérimentales qui conduisent à la réalisation d'une application donnée. Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'adsorption nécessite un $\text{pH} = 2$, une température de 24°C , et une concentration initiale de 81mg/L pour l'élimination de Chrome.

Dans la dernière partie du travail on a réalisé une application sur un rejet réel 'lixiviat de la CET de Saf-Saf de la ville de Tlemcen' dans le but d'estimer les risques qu'ils présentent est proposé un procédé de traitement des eaux usées et lixiviats peu coûteux et efficace. L'argile marneuse de Saf-Saf a montré leur efficacité pour le traitement des eaux métallifère et cela d'après les résultats des paramètres indicateurs de pollution obtenus considérés très encourageants à l'échelle industrielle.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation dans le traitement des effluents réels, la valorisation des eaux traitées pour l'industrie et l'irrigation.

Publication

A decorative flourish consisting of two symmetrical, flowing lines that curve upwards and outwards from the base of the word 'Publication', meeting at a central point below the word.

Selective adsorption of heavy metals (Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺) from aqueous solutions onto natural marne clay

Khadija Tizaoui, Belkacem Benguella*, Benamar Makhoukhi

Laboratory of Inorganic Chemistry and Environment, Department of Chemistry, University of Tlemcen, P.O. Box 119, Tlemcen, Algeria, email: bbenguella@yahoo.com

Received 28 June 2018; Accepted 2 November 2018

ABSTRACT

Natural marne clay (NMC) is a new clay that was used for the adsorption of heavy metal ions (Co (II), Ni (II), and Cr (III)) from aqueous solutions. Batch method was employed to study the influential parameters such as concentration of metal ions, pH, temperature, and mixing. The adsorption isotherms and kinetic studies were carried out in heavy metal systems. The Langmuir isotherm model fitted to the equilibrium data better than the Freundlich model, with the maximum adsorption capacities for Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ are 48.35, 20.64, and 76.62 mg/g, respectively. The thermodynamic data were indicative of the endothermic sorption process of heavy metal ions onto the NMC. The selectivity sequence of the adsorption was found as Co (II) > Cr (III) > Ni (II). The results showed that NMC was a good adsorbent, able to uptake uniquely large quantities of heavy metals from single and binary components, and demonstrate the practical and economic advantages of using NMC in the decontamination of wastewater.

Keywords: Adsorption; Clay; Isotherm; Kinetic; Marne; Selectivity

1. Introduction

Heavy metals are among the important pollutants of water and especially wastewater water decontamination and it has become a public health concern because such pollutants are nonbiodegradable and persistent in nature [1]. Various industries such as metallurgical, tannery, mining, battery manufacturing, and other domestic processes have introduced substantial amounts of potentially toxic heavy metals in water reserves and environments [2]. Because of the industrialization development, many heavy metal ions have been discharged into the environment as waste, which causes soil pollution and water pollution [3].

Various technologies for the treatment of these pollutants in solution have been developed, including physical, chemical, and biological processes such as coagulation-flocculation, precipitation, biodegradation, adsorption, ion exchange, membrane processes, chemical oxidation, and solvent extraction [4,5]. However, all these conventional methods

are not comparable with adsorption technique in terms of efficiency, operating cost, process flexibility, and ease of operation. Further, all these techniques were found to be inefficient and incompetent because of the fairly high solubility and stability toward light, oxidizing agents, and aerobic digestion. A comprehensive survey indicates that adsorption technique was the most appropriate and efficient one [6,7].

Activated carbons are widely used as an adsorbent for metal ions from aqueous solutions owing to its excellent adsorption abilities [8]. However, because of its relatively high cost, there have been attempts to utilize low cost and efficient, locally available materials for the removal of metal ions. For instance, some clays such as sepiolite [9], kaolinite [10], montmorillonite [11], smectite [12], bentonite [13], zeolite [14], and alunite [15] have been investigated for this purpose.

Some of the clay minerals possess a high adsorption capacity toward several classes of metal ions, and their adsorption capabilities are comparable with those of activated carbons. From the recent studies of the adsorption of metal

* Corresponding author.

ions using clay minerals, it can be seen that some of the natural clay minerals (mostly montmorillonite/bentonite) show significant ion removal capacities, while others still need modification in order to enhance its adsorption capacities.

In this regard, montmorillonite-rich materials like natural marne clay (NMC) exhibit highly interesting properties, e.g. high specific surface area, cation-exchange capacity (CEC), porosity, and tendency to retain water or other polar and nonpolar compounds. The aim of the present study is to evaluate the efficiency of natural clays in removing metal ions, such as Co (II), Ni (II), and Cr (III), from aqueous solutions by the batch adsorption process.

The aim of the present work is to investigate the possibility of NMC as an adsorbent for removal of heavy metal, which is, Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} , from aqueous solution by adsorption. Effects of pH and temperature on the adsorption process are also investigated. The adsorption capacity of heavy metal with NMC was carried out using two kinetic models, which are the pseudo-second-order model. Finally, the experimental data were compared using two isotherm equations, which are Langmuir and Freundlich.

2. Experimental

2.1. Clay minerals

The NMC is a new clay in the sense that it is used for the first time in Algeria and is extracted from the layer of Hammam-Boughrara (Tlemcen-Algeria). It was heated at 105°C for 24 h and sieved to reach 200 μm mesh size which was the appropriate one in the preliminary experiment before using it the NMC an adsorbent.

The chemical composition of bentonite was determined by X-ray fluorescence spectroscopy and was found to be as follows: 44.13% SiO_2 , 13.33% Al_2O_3 , 5.26% Fe_2O_3 , 2.10% MgO , 2.13% K_2O , 10.88% CaO , and 1.14% Na_2O .

The CEC of clay was found to be 25.8 meq/100 g of clay.

2.2. Instrumental analysis

The infrared spectra (FTIR) of the adsorbent sample were measured as potassium bromide pellets using a Perkin-Elmer Spectrum Two (version 10.4.1) Fourier apparatus.

The thermogravimetric analysis (TGA) was performed under nitrogen flow in the range 50°C–800°C with an ATG Q600 TA instruments, at a heating rate of 10°C/min.

The X-ray diffraction (XRD) pattern was obtained using (Rigaku Miniflex 600) XRD instrument with $\text{Cu K}\alpha$ radiation at ambient temperature operated at 40 kV and 15 mA.

The specific surface area was calculated by the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) equation using the adsorption data in the relative pressure. Perkin-Elmer model PinAAcle 900 H atomic absorption spectrometer (AAS) was used for heavy metal analysis.

2.3. Adsorption and procedure

The adsorption of heavy metal ions onto NMC was studied by batch method. Batch experiments were conducted at room temperature (20°C \pm 2°C) and at a constant stirring

speed of 400 rpm using the optimum conditions of factors that influence adsorption efficiency such as pH (1–10), agitation time (5–180 min), metal ion concentration (100 mg/L), and NMC dosage (1 g). The effect of pH on the adsorption of heavy metal ions over a pH range of 1–10 was investigated, and the pH of the solution was adjusted using H_2SO_4 (0.1 N) and/or NaOH (0.1 N). The adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} was also studied in the concentration range of 100 mg/L at different temperatures (10°C, 20°C, 30°C, and 40°C) to elucidate the effect of temperature and adsorption thermodynamic parameters.

The samples were then centrifuged, and the concentration of the supernatant heavy metal solution was analyzed by AAS. It gives the concentration of each sample, based on the calibration curve of the Beer-Lambert law giving the quantity q_t (mg/g) of heavy metals fixed per gram of the adsorbent according to Eq. (1):

$$q_t \text{ (mg/g)} = \frac{C_i - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

where C_i and C_t (mg/L) are the concentrations of heavy metal at time $t = 0$ and t , respectively; V (L) is the volume of heavy metal solution; and m (g) is the mass of the adsorbent used.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristic results of NMC

3.1.1. FTIR analysis

The FTIR spectrum of NMC is shown in Fig. 1(a), the band at 3,621 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of hydroxyl groups attached to the octahedral layer. The massif between 3,621 and 3,435 cm^{-1} demonstrates the presence of a water monolayer [16]. The band at 1,623 cm^{-1} corresponds to the OH deformation of water, because the OH stretching band at 3,621 cm^{-1} suggests the presence of some inter-lamellar water. The band at 1,432 cm^{-1} corresponds to C–O stretching vibrations while that at the 1,384 cm^{-1} is assigned to calcite. The 1,032 cm^{-1} component of the Si–O stretching band is assigned to the Si–O vibrations within the layer [16,17]. The bands at 523 and 469 cm^{-1} are due to Si–O–Al (where Al is an octahedral cation) [17].

3.1.2. Thermogravimetric analysis

TGA analysis of the NMC samples is illustrated in Fig. 1(b) showing two distinct temperature ranges. The first endothermic phenomenon that took place below 140°C is due to dehydration of clay minerals. The corresponding weight loss of 1.36% was ascribed to the removal of physically bound water [18]. A second broad endothermic phenomenon took place between 400°C and 600°C with an associated mass decrease reaching 5.04% of NMC. This loss resulted mainly from the removal of OH groups of the clay, and the total mass loss at 700°C was 15.59% [19].

3.1.3. XRD analysis

A typical XRD pattern of NMC is given in Fig. 1(c); the prominent peak appears at $2\theta = 11.82^\circ$ with an intensity

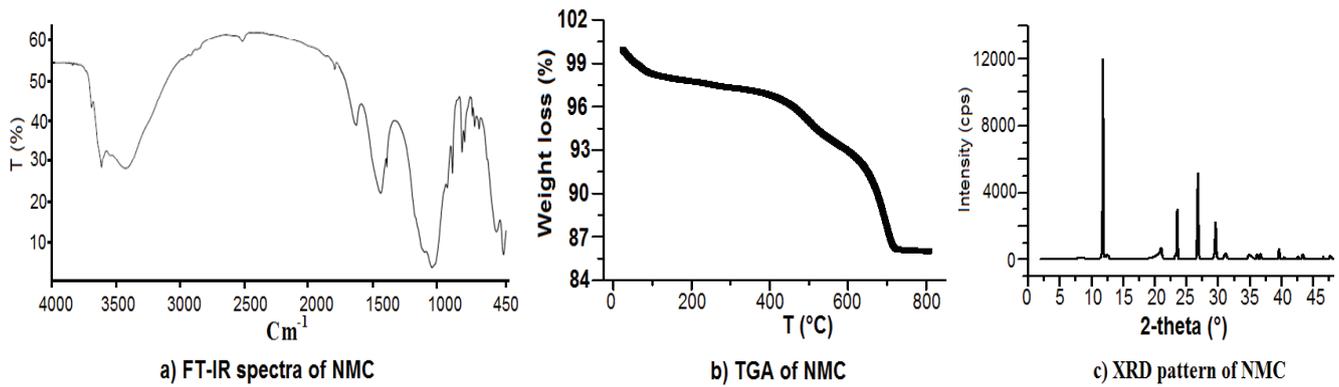


Fig. 1. Characterization of NMC.

of 1,157, corresponding mainly to calcium magnesium carbonate (dolomite) and calcium hydrogen phosphate at $2\theta = 26.82^\circ$. The additional peaks at 29.56° and 39.60° correspond essentially to magnesium, gallium, and quartz.

3.1.4. BET analysis

Type IV isotherms in the BET classification indicate mesoporous materials with a limited microporosity [20]. In all cases, capillary condensation occurs during adsorption via “cylindrical meniscus,” while capillary evaporation during desorption occurs via “hemispherical meniscus,” separating the vapor and capillary-condensed phases. The hysteresis loop confirms the mesoporous structure of the studied clay [20].

The specific surface area of NMC was equal to $52.1 \text{ m}^2/\text{g}$. The pore volume at different particle size was found to be as follows: 0–80 nm (0.28), 0–25 nm (0.25), and 0–14 nm (0.21). This material is characterized by high porosity, and total pore volume is $0.701 \text{ cm}^3/\text{g}$.

The distribution of the particle size for the clay was found to be as follows: 100% ($<15 \mu\text{m}$), 95% ($<80 \mu\text{m}$), 92% ($<53 \mu\text{m}$), 80% ($<45 \mu\text{m}$), and 70% ($<40 \mu\text{m}$). This material has the finest granulometry, since 70% of the particle size is smaller than $40 \mu\text{m}$.

3.2. Metal adsorption over NMC

3.2.1. Effect of contact time

The adsorption of heavy metal on NMC was studied as a function of contact time, and the results are shown in Fig. 2(a); the time-dependent adsorption behavior was measured by performing a series of experiments with a range of time 1–180 min; the curves describing the kinetics of adsorption have same forms. They exhibit a strong increase in the first few minutes of contact ions-NMC, that 60% removal of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} was observed in 20 min, followed by a much slow increase until reaching equilibrium.

The fast adsorption at the initial stage was ascribed due to the availability of large number of active sites of the adsorbent. Therefore, 120 min was perched as the optimal contact time for the removal of metal ions using NMC. The adsorption capacity obtained at equilibrium was equal to 25.66 mg/g with cobalt, 15.78 mg/g with nickel, and 23.77 mg/g with chromium.

Similar type of findings has also been reported by other researchers [21].

In order to optimize the design of an adsorption system heave for metal ions to remove the metal, it is important to establish the appropriate correlation for the kinetic data of different systems. The kinetics of metal adsorption can

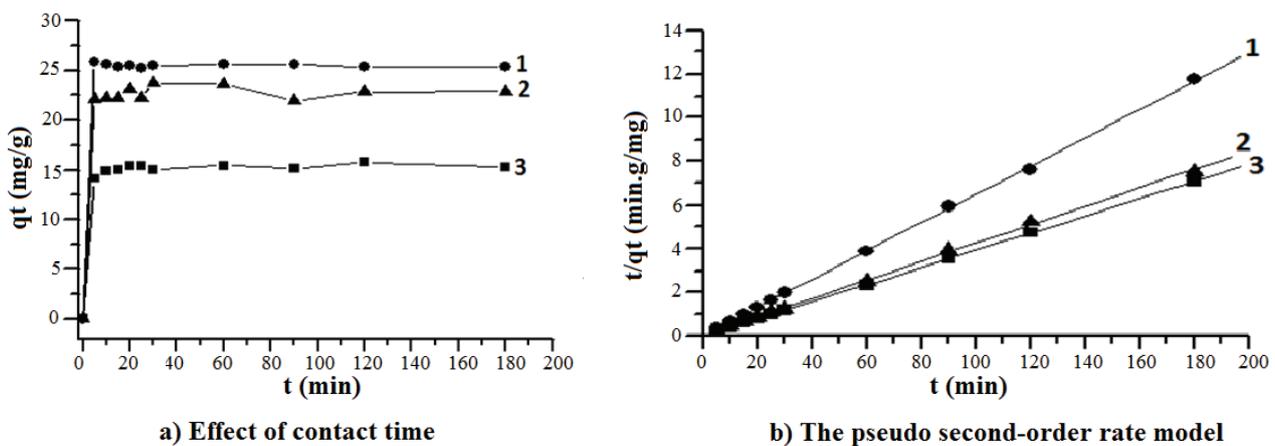


Fig. 2. Kinetics of adsorption of heavy metals by NMC. 1: Co (II), 2: Cr (III), 3: Ni (II)

be modeled by the pseudo-second-order rate equation of Lagergren [22].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

where K is the pseudo-second-order rate constant of adsorption [(g/mg)/min]; q_e and q_t are the amounts of heavy metal adsorbed per mass unit of adsorbent (mg/g) at equilibrium and at time t , respectively. Fig. 2(b) shows that the curves representing t/q_t vs. t are linear. Hence, the pseudo-second-order reaction rate model adequately describes the kinetics of heavy metal adsorption with a high correlation coefficient. The slopes and intercepts are summarized in Table 1.

It was observed that the pseudo-second-order model agreed with the experimental data better than the pseudo-first and second-order models for the adsorption of dyes (Table 1). High correlation coefficients are obtained when employing the pseudo-second-order model ($R^2 \geq 0.999$), and the calculated equilibrium adsorption capacity is similar to the experimental data, and this indicated that the adsorption of heavy metals onto NMC is controlled by chemical adsorption (chemisorption) involving valence forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate. In chemical adsorption, it is assumed that the

adsorption capacity is proportional to the number of active sites occupied on the adsorbent surface [23].

3.2.2. Effect of pH

The variations of pH were one of the most important factors affecting the concentration and metal recovery procedure, which was related to the formation of metal complexes (metal hydroxide) and subsequently their stabilities in aqueous solutions [23]. The adsorptions of heavy metals by NMC were studied at different pH values ranging from 1 to 10, and the results are shown in Fig. 3(a); it is seen that the adsorption decreases with increasing initial pH. It reaches a maximum value around pH = 4 for cobalt (85.89%), pH = 5 for nickel (52.8%), and pH = 3 for chrome (79.64%). At low pH, there is large number of H^+ ions, which neutralized the negatively charged adsorbent surface and thereby increased the diffusion of metal ions into the surface of the adsorbent; at higher pH values, decrease in the adsorption may be due to the abundance of OH^- ions, which retarded the diffusion of metal ions.

Hence, pH equal to 3.0, 4.0, and 5.0 were taken as the optimal values for adsorption of Cr (III), Co (II), and Ni (II) onto NMC, respectively.

3.2.3. Equilibrium of adsorption

The equilibrium isotherms were determined by mixing a constant mass of adsorbent to 1 g of NMC, with a solution of volume 0.03 L containing heavy metals in the concentration range of 10–600 mg/L. The experimental conditions were the same as in the kinetics of adsorption.

Fig. 3(b) shows that by increasing the initial concentration in solution, the amount of adsorbed heavy metals gradually increases. The increase in initial metal concentration enhances the interaction force that it is necessary to overcome the resistances to the mass transfer between adsorbate and the adsorbent [24]. However, as the initial concentration of

Table 1
Kinetic parameters for Co (II), Ni (II), and Cr (III) adsorption on NMC

Metal ions	Lagergren parameter	
	K (g/mg/min)	R^2
Co (II)	0.365	0.999
Ni (II)	0.247	0.999
Cr (III)	0.044	0.999

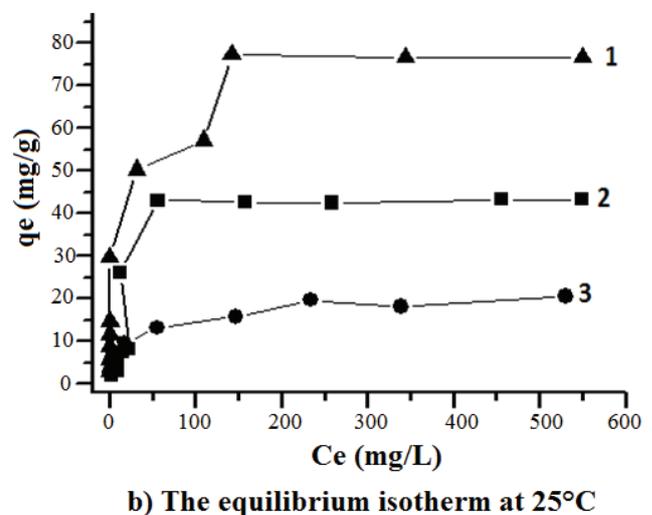
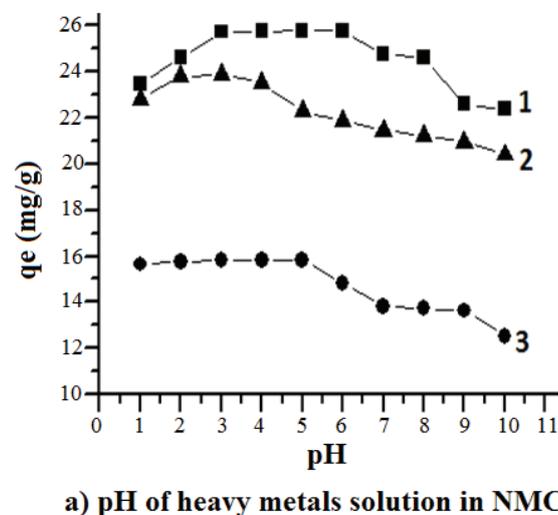


Fig. 3. Adsorption of heavy metals by NMC (effect of pH and equilibrium isotherm).
1: Co (II), 2: Cr (III), 3: Ni (II)

metals increased, most of the available sorption sites became occupied, leading to a decrease in the removal efficiency; this is why this increase starts to ease off after 400 ppm of initial metal concentrations.

3.3. Modeling of the isotherms of adsorption

Langmuir and Freundlich models were used to characterize the formation of monolayers. Because these models are commonly used to fit experimental data when the solute uptake occurs by a monolayer adsorption. This modelling allows determination of the maximum capacity of removal. The fit quality is assessed by the value of the correlation coefficient R^2 . The modelling provides the best fit when R^2 is close to one.

3.3.1. Langmuir model

Langmuir modelling of the adsorption of heavy metals on NMC was carried out with the linearized equation [25,26]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{3}$$

where the constants b and q_m are deduced from the slope and intercept of plot of C_e/q_e vs. C_e .

One notes from Fig. 4(a) that the linearization of the isotherms of adsorption of Co (II), Ni (II), and Cr (III) by NMC follows linear trends with a good quality fit. Table 2 summarizes the results by giving the fit parameter for Langmuir and Freundlich isotherms. On the basis of these results, we can say that the Langmuir model is adequate for a good description of these isotherms of adsorption. The values of q_m obtained for each metal confirm the tendency observed previously while following the order of affinity of NMC for heavy metals.

3.3.2. Freundlich model

In the Freundlich model, the isotherm equation can be linearized in logarithmic form as [28]:

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \tag{4}$$

The parameters n and K are deduced from the slope and intercept of the line plots $\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$. The curves of adsorption by Freundlich model are given in Fig. 4(b). The correlation coefficient R^2 shows that the Freundlich model is not adequate for representing the adsorption isotherms of heavy metals by NMC in all these studied concentration domains. The Freundlich constant K , which is related to the adsorption capacity, increased with temperature, indicating that the adsorption process is endothermic. The value of n is an indication of the favorability of adsorption. Values of $n > 1$ represent favorable nature of adsorption [27]. Table 2 summarized the parameters of the Freundlich model.

3.4. Thermodynamic parameters

The effect of temperature on the adsorption of heavy metal by NMC at initial pH and concentration of 100 ppm was studied. The thermodynamic parameters, namely, the enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS), associated with the adsorption process could be obtained from the slope and intercept of the Vant Hoff plot. $\ln K_c$ vs. $1/T$ is computed using the following equation [29]:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5}$$

Table 2
Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of heavy metals onto NMC

	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	q_m (mg/g)	b (L/g)	R^2	n	K	R^2
Co (II)	48.35	0.0248	0.99	0.618	1.226	0.98
Ni (II)	20.64	0.0534	0.99	0.264	4.321	0.98
Cr (III)	76.62	0.1521	0.99	0.291	15.82	0.99

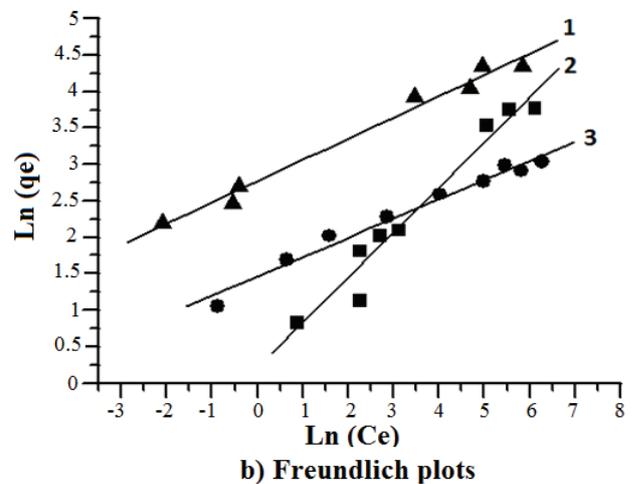
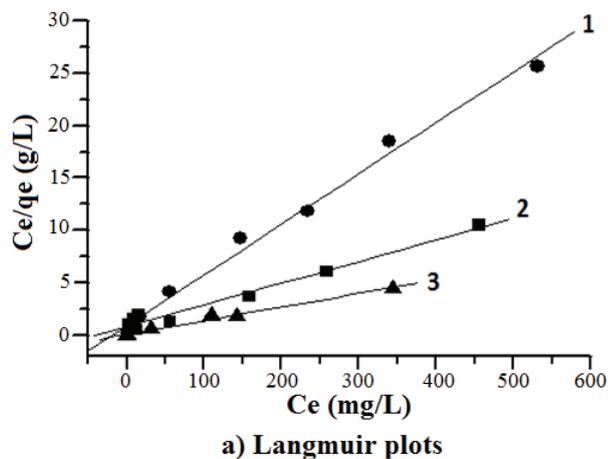


Fig. 4. Isotherm plots for the adsorption of heavy metals by NMC. 1: Cr (III), 2: Co (II), 3: Ni (II)

where K_c is the distribution coefficient, T is the temperature in Kelvin, and R is the gas constant. Distribution coefficient (mL/g) is also computed using the following equation:

$$K_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \tag{6}$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium concentrations of heavy metal (mg/L) in solution. Fig. 5 shows adsorption of heavy metals onto NMC as a function of the temperature. Table 3 summarizes the thermodynamic data for adsorption of heavy metals onto NMC.

The thermodynamic parameters ΔH and ΔS of heavy metal adsorption on NMC are determined graphically from the plot of $\log K$ versus $1/T$ (Fig. 5). The negative values of ΔH for Co (II), Ni (II), and Cr (III) confirm that the adsorption of heavy metals by NMC is an exothermic process; also, the negative values of ΔS for Co (II), Ni (II), and Cr (III) suggest that the randomness in solid/solution interface decreased during the adsorption [30].

Table 3
Thermodynamic data for adsorption of heavy metals onto NMC

Metals	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol K)	R^2
Co (II)	-9.697	-46.391	0.82
Ni (II)	-14.950	-50.962	0.96
Cr (III)	-8.537	-39.280	0.98

3.5. Selectivity study

Based on our previous studies and preliminary results of this work, it was demonstrated that Co (II) ions have higher capability to bind with clayey surface than other metal ions. In view of verifying this result, the adsorption of selected metals was carried out with different concentrations. The sorption selectivity of the Co (II) was investigated by competitive loading of Ni (II) and Cr (III) in their binary and tertiary mixtures at the same concentration as Co (II) (100 mg/L). Fig. 6 and Table 4 show the results of this experiment, along

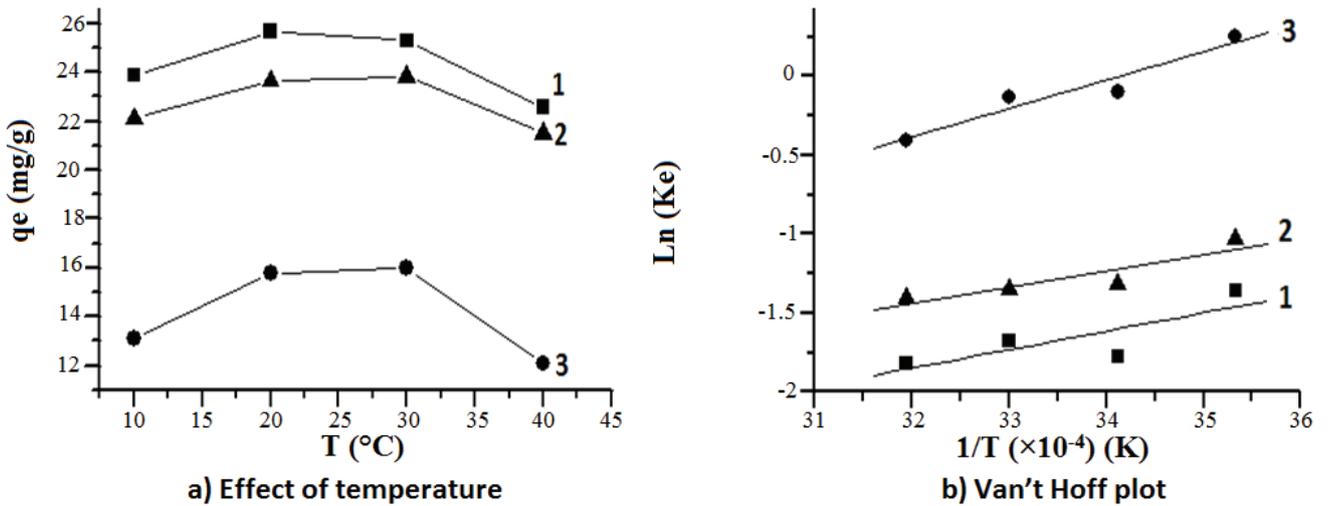


Fig. 5. Thermodynamic plots for the adsorption of heavy metals by NMC. 1: Co (II), 2: Cr (III), 3: Ni (II)

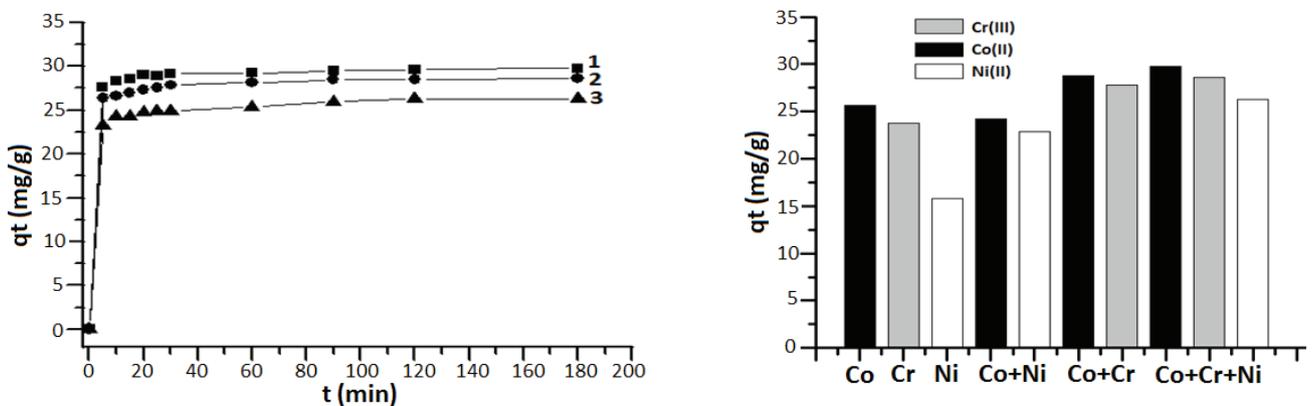


Fig. 6. Selectivity of adsorption of heavy metal onto NMC (binary and tertiary mixtures). 1: Co (II), 2: Cr (III), 3: Ni (II)

Table 4
Selectivity of NMC for mixed ions

Mixed ions	Co (II)	Co (II) + Ni (II)		Co (II) + Cr (III)		Co (II) + Ni (II) + Cr (III)		
		Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Cr (III)	Co (II)	Ni (II)	Cr (III)
q_e (mg/g)	25.66	24.21	22.92	28.77	29.76	29.77	28.65	26.25

1: Co (II), 2: Cr (III), 3: Ni (II)

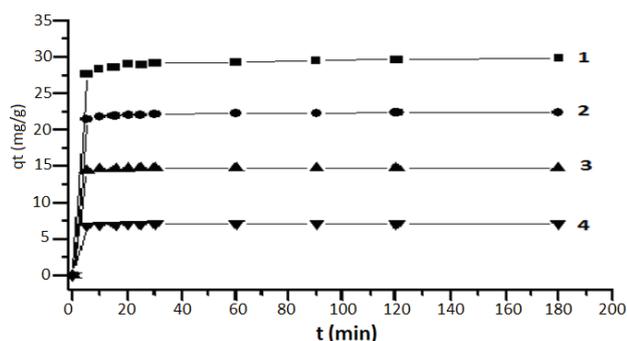


Fig. 7. Selective adsorption of Co^{2+} onto NMC from mixtures (concentration effect).

1: 100 mg/L (Co) + 100 mg/L (Cr) + 100 mg/L (Ni).
2: 75 mg/L (Co) + 100 mg/L (Cr) + 100 mg/L (Ni).
3: 50 mg/L (Co) + 100 mg/L (Cr) + 100 mg/L (Ni).
4: 25 mg/L (Co) + 100 mg/L (Cr) + 100 mg/L (Ni).

with the corresponding efficiencies for the metal adsorption alone, which serves as a reference point; the results demonstrate there was no serious interference in the adsorption of cobalt ions from the mixed solutions with the investigated amounts of coexisting metal ions, Co (II) could be easily separated and fixed from solutions containing Cr (III) and Ni (II) metal ions. Chromium shows better selectivity than Nickel, and thereafter, the abovementioned selectivity order (Co > Cr > Ni) was experimentally confirmed. The main reason might be explained by metal cations presented different adsorptive affinities toward the adsorbent active sites (Brönsted acid sites, oxidizing sites and surface hydroxyl groups bound to Si, Al) [31] and the metal interactions with clay such as charge, radius, and electronegativity [32].

Fig. 7 illustrates the effect of concentration of Co (II) ions as a function of both co-ions: Cr (III) and Ni (II), on the adsorption selectivity by NMC. The results clearly indicate that Cr (III) and Ni (II) have an appreciable effect on cobalt uptake capacity into NMC while inhibit the cobalt sorption.

4. Conclusion

In this study, the results obtained have shown that NMC can be used to remove metal ions such as Co (II), Ni (II), and Cr (III) from aqueous solution in both single and multi-metal ions. The adsorption capacity of Co (II) onto NMC is the largest compound to the other ions tested. There are several factors affecting the adsorption of metal ions onto NMC; however, the adsorption process was affected essentially by physicochemical factors such as pH, NMC content, heavy metal concentration, and temperature. Kinetic data

of adsorption were well fitted by the pseudo-second-order kinetic model. The sorption mechanism was a multi-step process, involving adsorption on the external surface, diffusion into the bulk, and electrostatic interactions. Moreover, NMC could selectively adsorb more Co (II) ions than other heavy metal ions including Ni (II) and Cr (III) during competitive adsorption in the binary and tertiary metal species systems, which indicated that it was a selective adsorbent of Co (II) from aqueous solution. Well, equilibrium data were fitted perfectly with the Langmuir isotherm. It indicates the formation of a monolayer of metal ions on the surface of NMC. Detailed characterization of NMC showed that the high surface area resulted in a high percentage of removal by the clay. It also demonstrated that NMC can be used in practical large-scale application of wastewater treatment and heavy metal removal.

References

- [1] M. Naushad, T. Ahamad, B.M. Al-Maswari, A.A. Alqadami, S.M. Alshehri, Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium, *Chem. Eng. J.*, 330 (2017) 1351–1360.
- [2] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay, Adsorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} metal ions from aqueous solution by PPI/SiO₂ as new high performance adsorbent: preparation, characterization, isotherm, kinetic, thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.*, 237 (2017) 428–443.
- [3] H. Sis, T. Uysal, Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal, *Appl. Clay Sci.*, 95 (2014) 1–8.
- [4] Z. Zhen, G. Chao, W. Yanliang, S. Lifei, H. Xiaolei, R. Wei, S. Qirong, Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite, *Bioresour. Technol.*, 147 (2013) 378–386.
- [5] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay, Super high removal capacities of heavy metals (Pb^{2+} and Cu^{2+}) using CNT dendrimer, *J. Hazard. Mater.*, 336 (2017) 146–157.
- [6] E. Kenawy, A. Ghfar, M. Naushad, Z.A. AL-Othman, M.A. Habila, A.B. Albadarin, Efficient removal of Co(II) metal ion from aqueous solution using cost-effective oxidized activated carbon: kinetic and isotherm studies, *Desal. Wat. Treat.*, 70 (2017) 220–226.
- [7] A. Kumar, C. Guo, G. Sharma, D. Pathania, M. Naushad, S. Kalia, P. Dhiman, Magnetically recoverable $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Chitosan}$ nanomaterials for enhanced sunlight driven photoreduction of carcinogenic Cr (VI) and dechlorination and mineralization of 4-chlorophenol from simulated waste water, *RSC Adv.*, 6 (2016) 13251–13263.
- [8] Z.A. AL-Othman, M. Naushad, R. Ali, Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (2013) 3351–3365.
- [9] K.G. Bhattacharyya, S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140 (2008) 114–131.
- [10] M.S. Schaller, C.M. Koretsky, T.J. Lund, C.J. Landry, Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of

- hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, 339 (2009) 302–309.
- [11] M. Ulmanu, E. Maranon, Y. Fernandez, L. Castrillón, I. Anger, D. Dumitriu, Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, *Water Air Soil Pollut.*, 142 (2003) 357–373.
- [12] A. Kaya, A. Hakan Oren, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazard. Mater.*, 125 (2005) 183–189.
- [13] A.W. Marczewski, M. Seczkowska, A. Deryło-Marczewska, M. Blachnio, Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxy acid pesticides on activated carbon: effect of temperature, *Adsorption*, 22 (2016) 777–790.
- [14] Z.A. AL-Othman, R. Ali, M. Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, 184 (2012) 238–247.
- [15] Y. Gutha, V.S. Munagapati, M. Naushad, K. Abburi, Removal of Ni(II) from aqueous solution by *Lycopersicon esculentum* (tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent, *Desal. Wat. Treat.*, 54 (2015) 200–208.
- [16] F.Z. Choumane, B. Benguella, Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents, *Desal. Wat. Treat.*, 57 (2016) 419–430.
- [17] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solution by natural and acid-activated bentonite, *Desalination*, 235 (2009) 276–292.
- [18] B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, Synthesis of bisimidazolium-ionic liquids: characterization, thermal stability and application to bentonite intercalation, *J. Taibah Univ. Sci.*, 10 (2016) 168–180.
- [19] B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts, *Mater. Chem. Phys.*, 138 (2013) 199–203.
- [20] A. Sdiri, T. Higashi, S. Bouaziz, M. Benzina, Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia, *Arabian J. Chem.*, 7 (2014) 486–493.
- [21] V.N. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik, Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin cross-linked chitosan–clay composite beads in aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 197 (2012) 379–386.
- [22] Y.S. Ho, PhD thesis, University of Birmingham, UK, 1995.
- [23] B. Makhoukhi, M. Djab, M.A. Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 1384–1392.
- [24] B. Makhoukhi, Application of new organoclays for the adsorption of bencamide dyes from aqueous solutions, *Desal. Wat. Treat.*, 113 (2018) 235–243.
- [25] P. Nagan, L. Srinivasan, N. Persu, N. Sudha, R. Gopalan, Influence of clay on the adsorption of heavy metals like copper and cadmium on chitosan, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (2013) 925–938.
- [26] S. Yavari, N.M. Mahmodi, P. Teymouri, B. Shahmoradi, A. Maleki, Cobalt ferrite nanoparticles: preparation, characterization and anionic dye removal capability, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 59 (2016) 320–329.
- [27] A.A. Alqadami, M. Naushad, Z.A. Al-Othman, A. Ghfar, Novel metal–organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U(VI) and Th(IV) metal ions from aqueous environment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (41) (2017) 36026–36037.
- [28] J.V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marin, A. Aragonn-Pin, J. Salazar-Rabago, S. Leyva-Ramos, Adsorption mechanism of Chromium (III) from water solution on bone char: effect of operating conditions, *Adsorption*, 22 (2016) 297–308.
- [29] M. Naushad, Z.A. AL-Othman, G. Sharma, Inamuddin, Kinetics, isotherm and thermodynamic investigations for the adsorption of Co(II) ion onto crystal violet modified amberlite IR-120 resin, *Ionics*, 21 (2015) 1453–1459.
- [30] I. Belbachir, B. Makhoukhi, Adsorption of Bezathren dyes onto sodicbentonite from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 75 (2017) 105–111.
- [31] A. Sdiri, M. Khairy, S. Bouaziz, S. El-Safty, A natural clayey adsorbent for selective removal of lead from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 126 (2016) 89–97.
- [32] A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi, Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 11 (2014) 1081–1092.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية الصلصال على تثبيت بعض المعادن الثقيلة والتخلص منها بواسطة طين من منطقة صاف صاف . حيث قمنا بتقنية التثبيت على هذا الاخير الذي اثبت فعاليته على ازالة المعادن الثقيلة وهي الكاديوم والكوبالت والكروم والنحاس والحديد والمنغنيز والنيكل والرصاص والزنك، والتي هي غالبا ما تصادف في التصريفات الصناعية. تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها (درجة الحرارة، درجة الحموضة وسرعة التحريك). واختتمت هذه الدراسة بالنماذج الحركية، الحرارية والانتشار. اظهرت هذه النتائج المحصل عليها مخبريا ان الصلصال له القدرة على معالجة المياه الملوثة .

الكلمات المفتاحية : تثبيت، المعادن الثقيلة، مارن، صلصال.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'examiner le pouvoir de rétention des métaux lourds par une argile marneuse de la région de Saf-Saf avec des procédés de dépollution. Parmi ces techniques utilisées l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination des métaux lourds étudiés à savoir le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel, le plomb et le zinc qui sont souvent rencontrés dans les rejets industriels. La marne de Saf-Saf est sélectionnée comme un matériau argileux qui présente une capacité importante pour l'adsorption des métaux. Les essais d'adsorption réalisés en mode batch ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres (concentration, température, pH et la vitesse d'agitation). Différents modèles cinétiques, thermodynamiques et isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich, Temkin et Dubinin Redushkevich) sont appliqués pour l'évaluation de la capacité de matériau étudié à fixer ces métaux. Notre travail est clôturé par un plan d'expérience factorielle pour optimiser l'effet des paramètres influencent sur l'adsorption et une application sur un rejet réel (lixiviât du Centre d'Enfouissement Technique de Saf-Saf). Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique d'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

Mots clés : Adsorption, argile, métaux lourds ; Marne

Abstract

The objective of this study is to examine the retention capacity of heavy metals by natural Marne clay from the Saf-Saf region by depollution methods. Among the used techniques adsorption has shown a practical interest for the removal of the studied heavy metals: cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, manganese, nickel, lead and zinc which are often encountered in industrial discharges. Saf-Saf Marne is selected as clay with important capacity for metal adsorption. Kinetic, thermodynamic and adsorption isothermal models (Langmuir and Freundlich, Temkin and Dubinin Redushkevich) are applied for the evaluation of the capacity to fix these metals. This study is enclosed by a factorial experiment plan to optimize the effect of the parameters influence on adsorption and an application on a real effluent (leachate from the Saf-Saf Technical Burial Center). The results obtained showed the practical interest of the use of clays in the field of the depollution of the water contaminated by the mineral pollutants.

Key words: Adsorption, clay, heavy metals; Marne