

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine

**Etude de la rétention du plomb sur les argiles
et les oxydes métalliques**

Présentée par :

Chafika DRIDI

Soutenue publiquement le :...07 Décembre 2017...

Devant le jury composé de :

GUERGAZI Saâdia	Professeur	Président	Université de Biskra
YOUCEF Leila	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
OUNOKI Samira	MCA	Examineur	Université de Biskra
LAKIHEL Moussa	MCA	Examineur	Université de Annaba
GHOMRI Ali	MCA	Examineur	Université d'El oued

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire LARHYSS, à l'université Mohamed Khider de Biskra,

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma promotrice Madame YOUCEF Leila, professeur à l'université de Biskra, qui m'a encadré tout au long de la réalisation de ma thèse. Je suis entièrement reconnaissante des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'elle m'a transmis pendant mes études de doctorat. Plus particulièrement, je la remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanent.

Je remercie sincèrement la directrice du laboratoire, Mademoiselle GUERGAZI Saadia, professeur à l'université de Biskra. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche, et pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie également Madame OUNOKI Samira, docteur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie sincèrement Monsieur LAKIHEL Moussa, Maître de conférences A à l'université d'Annaba, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance.

Je remercie sincèrement à Monsieur GHOMRI Ali, Maître de conférences A à l'université d'El Oued, d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et de participer au jury de soutenance.

J'aimerais également remercier vivement Monsieur ACHOUR Bachir et Madame ACHOUR Samia pour leur aide permanente.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes amis, pour leur soutien et encouragements.

Je remercie Mes professeurs qui m'ont encouragé pendant les périodes les plus dures. Ainsi que, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à mon mari : Dhiafi Abdelhafidh, et à deux personnes qui m'ont très chers ; ma mère : Khira Elatra et mon père Dridi Tayebe qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager .Enfin je le dédie à toute la famille et à tous mes amis.

Résumé

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité de trois argiles, le kaolin et deux bentonites algériennes (de Maghnia et de Mostaganem), et de trois oxydes métalliques (la goethite l'alumine et l'alumine activée) pour la rétention du plomb en solutions synthétiques.

Quel que soit le milieu de dilution testé, on a constaté une désorption du plomb ($[Pb]_0 = 10 \text{ mg/l}$) au-delà du temps d'équilibre. Ce temps est court et est de 18 minutes à 30 minutes, selon le milieu de dilution et le type de l'adsorbant, pour une dose de 0,2 g/l de l'adsorbant. L'efficacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,1 à 2 g/l) et subit une nette diminution dans l'intervalle de concentration initiale allant de 1 à 100 mg/l en présence de 0,2 g/l de l'adsorbant. La minéralisation totale contribue à l'amélioration de l'efficacité du traitement. Le pH de traitement influe considérablement sur le rendement d'élimination du polluant, les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique.

D'autre part les argiles surtout la bentonite semble être la plus efficace parmi les adsorbants testés.

Mots clés : plomb, adsorption, bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem, kaolin, alumine, alumine activée, goethite.

ملخص

الغرض من هذه العمل هو دراسة فعالية استعمال الكاولان، بنتونيت مغنية و بنتونيت مستغانم القوتيت، الألومين و الألومين المنشط كمواد ممتزة لإزالة الرصاص من المياه.

مهما يكن الوسط، لاحظنا تناقص في مردود ازالة الرصاص ($[Pb]_0 = 10 \text{ mg/l}$) بعد زمن التوازن. هذا الزمن كان قصير بين 18 دقيقة و 30 دقيقة حسب الوسط و المادة المازة. فعالية الامتزاز تتزايد بزيادة كمية المادة الممتزة (0.1 الى 2 غ/ل) كما تحصلنا على تناقص ملحوظ عند زيادة تركيز الرصاص في العينات بين 1 و 100مغ/م في حضور 0.2 غ/ل من القوتيت. ملحوظة الوسط تساهم في تحسين فعالية المعالجة. pH الماء يؤثر بوضوح في مردودية ازالة الملوث، تمكنا من الحصول على أكبر نسبة لازالة الرصاص في الوسط القاعدي. كما تبين أن البنتونيت أكثر فعالية من الممتزات المدروسة في إزالة الرصاص.

الكلمات المفتاحية: الرصاص، الامتزاز، بنتونيت مغنية، بنتونيت مستغانم، الكاولان، الألومين، الألومين المنشط،

القوتيت.

Abstract

The aim of this work is to test the effectiveness of three clays, kaolin, and two Algerian bentonites (Maghnia and Mostaganem) Algerian, and three metal oxides (goethite, alumina and activated alumina) for retention of lead in synthetic solutions.

Whatever the middle of dilution tested, there was a desorption of lead ($[Pb]_0 = 10 \text{ mg/l}$) beyond the time of balance. This time is short and is 18 minutes to 30 minutes, depending on the middle of dilution and the type of adsorbent for a dose of 0.2 g/l of adsorbent. The effectiveness of adsorption increases with increasing the dose of adsorbent (0.1 to 2 g/l) and undergoes a marked reduction in the initial concentration range from 1 to 100 mg/l in the presence of 0.2 g/l of adsorbent. Total mineralization contributes to the improvement of the effectiveness of the treatment. pH of treatment strongly influences the performance of elimination of the pollutant, the best yields are obtained at basic pH.

Further clays especially bentonite seems to be the most effective among the tested adsorbents.

Key words: lead, adsorption, bentonite of Maghnia, bentonite of Mostaganem, kaolin, alumina, activated alumina, goethite.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le plomb

I.1. Introduction	03
I.2. Caractéristiques physico-chimiques du plomb	03
I.3. Composés de plomb.....	05
I.3.1. Composés minéraux de plomb	05
I.3.2. Composés organiques de plomb	05
I.4. Sources de plomb dans l'environnement	06
I.4.1. Sources naturelles	06
I.4.2. Sources anthropiques	06
I.5. Cycle du plomb dans l'environnement	06
I.5.1. Présence du plomb dans l'atmosphère.....	07
I.5.2. Contamination de l'eau potable par le plomb.....	07
I.5.3. Présence du plomb dans les organismes aquatiques	09
I.5.4. Présence du plomb dans la plante	09
I.5.5. Présence du plomb dans les sols	09
I.6. Effets du plomb sur la santé humaine	10
I.6.1. Effets sur le système nerveux	10
I.6.2. Effets sur la moelle osseuse et le sang.....	10
I.6.3. Cancer	10
I.6.4. Effets sur la reproduction	10
I.6.5. Intoxication chez l'enfant	10
I.7. Réglementation actuelle sur le plomb dans les eaux naturelles.....	11
I.8. Pollution des eaux naturelles par le plomb en Algérie	13
I.9. Conclusion	20

Chapitre II : Généralités sur l'élimination du plomb par adsorption

II.1 Introduction.....	21
II.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	21
II.2.1. Description du phénomène d'adsorption.....	21

II.2.2. Types de l'adsorption.....	22
II.2.2.1. Adsorption physique(ou physisorption).....	22
II.2.2.2 Adsorption chimique(ou chimisorption).....	23
II.2.3. Étapes de l'adsorption.....	24
II.2.4.Cinétique d'adsorption et modélisation.....	25
II.2.4.1.Modèle pseudo-premier ordre.....	26
II.2.4.2. Modèle pseudo-second ordre.....	26
II.2.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	27
II.2.5.Facteurs affectant l'adsorption.....	28
II.2.6. Isothermes d'adsorption	29
II.2.6.1.Types d'isotherme d'adsorption.....	30
II.2.6.2.Modèles des isothermes d'adsorption.....	31
II.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir	31
II.2.6.2 .2.Isotherme de Freundlich.....	33
II.3.Elimination du plomb par adsorption sur les argiles.....	33
II.3.1.Généralités sur les argiles.....	33
II.3.2. Elimination du plomb par adsorption sur la bentonite.....	35
II.3.2.1. Caractéristiques de la bentonite.....	35
II.3.2.2. Résultats de travaux antérieurs	36
II.3.3. Elimination du plomb par adsorption sur le kaolin	38
II.3.3.1. Caractéristiques du kaolin.....	38
II.3.3.2.Résultats de travaux antérieurs.....	39
II.3.4. Elimination du plomb par adsorption sur les oxydes métalliques.....	40
II.3.4.1. Elimination du plomb par adsorption sur les oxydes d'aluminium.	40
II.3.4.1.1. Caractéristiques des oxydes d'aluminium.....	40
II.3.4.1.2. Résultats de travaux antérieurs.....	42
II.3.4.2. Elimination du plomb par adsorption sur la goethite	44
II.3.4.2 .1. Caractéristiques de la goethite.....	44
II.3.4.2.2. Résultats de travaux antérieurs.....	45
II.4. Conclusion.....	46

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1. Introduction.....	47
I.2. Solution mère de Plomb.....	47
I.3. Solutions mères des éléments minéraux (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+).....	47
I.4. Milieux de dilution.....	47
I.5. Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau.....	48
I.5.1. Dosage du plomb.....	48
I.5.2. Mesure du pH.....	50
I.5.3. Mesure de la conductivité.....	51
I.5.4. Mesure de la dureté totale.....	51
I.5.5. Mesure du TAC.....	51
I.5.6. Dosage des sulfates.....	51
I.5.7. Dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-	52
I.5.8. Détermination de la teneur de magnésium.....	54
I.5.9. Dosage du sodium et du potassium.....	54
I.6. Essais d'adsorption.....	55
I.6.1. Caractéristiques de l'adsorbant utilisé.....	55
I.6.2. Description des essais d'adsorption.....	56
I.7. Conclusion.....	57

Chapitre II : Résultats des essais d'élimination du plomb par les argiles

II.1. Introduction.....	58
II.2. Résultats et discussion.....	58
II.2.1. Cinétique d'adsorption.....	58
II.2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	60
II.2.1.2. Modèle de la diffusion intraparticule (Weber et Morris).....	64
II.2.2. Effet de la teneur initiale de plomb.....	66
II.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant.....	69
II.2.4. Isothermes d'adsorption.....	71
II.2.4.1. Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	71
II.2.4.2. Application des modèles des isothermes d'adsorption.....	73

II.2.6. Effet du pH.....	77
II.3. Conclusion.....	80

Chapitre III : Résultats des essais d'élimination du plomb par les oxydes métalliques

III.1. Introduction.....	82
III.2. Résultats et discussion.....	82
III.2.1. Cinétique d'adsorption.....	82
III.2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	85
III.2.1.2. Modèle de la diffusion intraparticule	87
III.2.2. Effet de la teneur initiale de plomb.....	89
III.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant.....	91
III.2.4. Isothermes d'adsorption.....	93
III.2.4.1. Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	93
III.2.4.2. Application des modèles des isothermes d'adsorption.....	95
III.2.5. Effet du pH.....	98
III.3. Conclusion.....	102

Chapitre IV : Synthèse des résultats des essais d'adsorption

IV.1 Introduction.....	104
IV.2 Cinétique d'adsorption.....	104
IV.3 Effet de la teneur initiale en plomb.....	108
IV.4 Effet de la dose de l'adsorbant.....	109
IV.5 Effet du pH.....	111
IV.6 Conclusion.....	112
 Conclusion générale.....	 113
Références bibliographiques.....	116

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 :	Cycle biogéochimique des éléments (Adapté de Lamand et al, 1991).....	07
Figure 2 :	Carte de concentration en Plomb (Pb) en mg/l de l'Oued Djendjen (Boucenna, 2009).....	15
Figure 3 :	Teneurs en plomb des rejets de quatre sites de prélèvements Tiaret (Laidani et al, 2009).....	15
Figure 4 :	Variations de la teneur en plomb au cours des trois campagnes (Khelfaoui et al, 2012)	18
Figure 5 :	Evolution de la teneur en Plomb de la nappe alluvionnaire dans l'espace selon la direction NE-SW, D'El-Kantara se trouvant à la limite NW de la Wilaya de Biskra (Kerboub et Fehdi, 2014).....	19
Figure 6 :	Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Manceau et al, 2002).....	22
Figure 7 :	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Greanga, 2004).....	24
Figure 8 :	Différents formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998 ; Keller et staudt, 2005).....	31
Figure 9 :	Formule chimique développée du kaolin (Site internet : WWW.Chemicalbook.com/CAS\GIF\1332-58-7).....	38
Figure 10 :	Effet de la teneur initiale du Pb par adsorption sur α - Al_2O_3 (Naeem et al, 2009).....	42
Figure 11 :	Effet de pH, de la dose de l'alumine activée et de la teneur initiale du métal sur l'efficacité du traitement (Thavamani et Rajkumar, 2013).....	44
Figure 12 :	Adsorption du plomb sur la goethite. Effet de la surface spécifique, force ionique = 0,1 M de $NaNO_3$ (Kooner, 1993).....	45
Figure 13 :	Appareillage utilisé pour le dosage du plomb dans les échantillons d'eau.....	48
Figure 14 :	Courbe d'étalonnage de la mesure des ions Pb^{2+}	50
Figure 15 :	pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des échantillons d'eau.....	51
Figure 16 :	Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-).....	53
Figure 17 :	Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium.....	54
Figure 18 :	Etapes des essais d'adsorption.....	57
Figure 19 :	Evolution du rendement d'élimination du Pb (10 mg/l) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	59

Figure 20 :	Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption du plomb obtenu pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.....	59
Figure 21 :	Modèle Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant= 0,2 g/l).....	61
Figure 22 :	Modèle Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant= 0,2 g/l).....	62
Figure 23 :	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau distillée ($[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	65
Figure 24 :	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, Adsorbant = 0,2 g/l).....	65
Figure 25 :	Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb dans les deux milieux de dilution (dose de l'argile = 0,2 g/l).....	67
Figure 26 :	Variation de la teneur résiduelle en plomb après traitement par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution (Dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	68
Figure 27 :	Evolution des rendements d'élimination de plomb (10 mg/l) en fonction des doses des argiles dans les deux milieux de dilution.....	70
Figure 28 :	Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenus dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant ($[Pb]_0 = 10 \text{ mg/l}$; dose de l'adsorbant = 2 g/l).....	70
Figure 29 :	Isotherme d'adsorption du plomb sur les argiles dans les deux milieux de dilution et pour chaque adsorbant.....	72
Figure 30 :	Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée.....	74
Figure 31 :	Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau Guedila.....	75
Figure 32 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption Sur les argiles dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'argile =0,2 g/l).....	78
Figure 33 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur les argiles en tranchant la contribution de la précipitation ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'argile =0,2 g/l).....	80
Figure 34 :	Evolution du rendement d'élimination du Pb (10 mg/l) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (Dose de l'adsorbant 0,2 g/l).....	83

Figure 35 :	Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption du plomb obtenu pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution	83
Figure 36 :	Modèle Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant= 0,2 g/l).	86
Figure 37 :	Modèle Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant= 0,2 g/l).	86
Figure 38 :	Modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau distillée ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).	88
Figure 39 :	Modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).	88
Figure 40 :	Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb (dose de l'oxyde métallique = 0,2 g/l).	90
Figure 41 :	Variation de la teneur résiduelle après traitement par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution.	91
Figure 42 :	Evolution des rendements d'élimination de plomb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de chaque oxyde métallique dans les deux milieux de dilution.	92
Figure 43 :	Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenus dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant.	93
Figure 44 :	Variation de la quantité d'adsorption du plomb par les oxydes métalliques à l'équilibre dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l)).	94
Figure 45 :	Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l)).	95
Figure 46 :	Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l)).	96
Figure 47 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb en eau distillée par adsorption sur chaque oxyde métallique ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique = 0,2 g/l).	98
Figure 48 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb en eau de Guedila par adsorption sur chaque oxyde métallique ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique = 0,2 g/l).	99

Figure 49 :	Adsorption du Pb (II) sur α -Al ₂ O ₃ dans NaClO ₄ (0,1 M). Les points en cercle sont des points expérimentaux et les courbes en pointillé sont des courbes théoriques en considérant les différentes réactions de surface du plomb avec l'adsorbant (Selon Hohl et Stumm(1976) cité par Davis et Leckie, 1978).....	101
Figure 50 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur les oxydes métalliques en tranchant la contribution de la précipitation ([Pb ²⁺]= 10 mg/l, dose de l'adsorbant =0,2 g/l).....	102
Figure 51 :	Evolution du rendement d'élimination du Pb ([Pb ²⁺] ₀ = 10 mg/l) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	105
Figure 52 :	Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption du plomb obtenu pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.....	105
Figure 53 :	Evolution du rendement d'élimination du plomb en présence du calcium, sodium et magnésium en eau distillée ([Pb ²⁺]= 10 mg/l, dose de la bentonite de Mostaganem=0,2 g/l, temps d'agitation = 18 minutes).....	107
Figure 54 :	Evolution de l'efficacité de traitement par chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en Pb dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	108
Figure 55 :	Teneurs résiduelles en plomb au temps d'équilibre dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	109
Figure 56 :	Evolution des rendements d'élimination de plomb ([Pb ²⁺] ₀ = 10 mg/l) en fonction de la dose de chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution...	110
Figure 57 :	Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenus dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant ([Pb ²⁺] ₀ = 10 mg/l ; dose de l'adsorbant = 2 g/l).....	110
Figure 58 :	Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution([Pb ²⁺]= 10 mg/l, dose de l'adsorbant =0,2 g/l).....	112

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau 1 :	Caractéristiques physico-chimiques du plomb (ICSC, 1991).....	04
Tableau 2 :	Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes réglementations (Pichard, 2002).....	12
Tableau 3 :	Résumé des normes et recommandations.....	12
Tableau 4 :	Concentrations moyennes en plomb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) contenues dans les eaux des sites retenus (Belli et al, 2010).....	16
Tableau 5 :	Indices de Contamination Moyens (ICM) de Hg, Pb et As (Belhadj, 2017).....	20
Tableau 6 :	Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Elabed, 2007).....	23
Tableau 7 :	La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Caillère et al, 1982).....	35
Tableau 8 :	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Guedila.....	48
Tableau 9 :	Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du plomb.....	49
Tableau 10 :	Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-	52
Tableau 11 :	Caractéristiques physico-chimiques des bentonites de Maghnia et de Mostaganem (ENOF, 2005).....	55
Tableau 12 :	Résultats optima de la cinétique d'adsorption du Pb dans les deux milieux de dilution.....	60
Tableau 13 :	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du plomb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).....	62
Tableau 14 :	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de Pb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; dose de l'adsorbant= 0,2 g/l).....	66
Tableau 15 :	Données de calcul des isothermes expérimentales d'adsorption du plomb sur chaque argile et dans chaque milieu de dilution ($[\text{Pb}]_0 = 10 \text{ mg/l}$).....	72
Tableau 16 :	Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans les deux milieux de dilution.....	76
Tableau 17 :	Résultats optima de la cinétique d'adsorption du Pb dans les deux milieux de dilution.....	84
Tableau 18 :	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du plomb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).....	87

Tableau 19 :	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de Pb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$); dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	89
Tableau 20 :	Variation de la quantité d'adsorption du plomb par les oxydes métalliques à l'équilibre	94
Tableau 21 :	Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans les deux milieux de dilution.....	97
Tableau 22 :	Surface spécifique des adsorbants utilisés dans les essais d'élimination du plomb.....	106
Tableau 23 :	Comparaison entre l'efficacité de l'élimination du plomb par adsorption sur la bentonite de Mostaganem dans des milieux de minéralisation différente ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).....	107
Tableau 24 :	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 2 g/l)....	111

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément essentiel à la vie. Elle recouvre plus de 71% de surface de la terre (Cazenave et al, 2002). Cette eau devient de plus en plus contaminée par des polluants générés par les activités humaines et ou naturelles (Kadouch, 2013). En effet, les multiples rejets liquides industrielles et urbains en plus la présence des éléments chimiques dans l'air et dans les terres agricoles qui peuvent arriver dans les eaux par différents procédés, vont changer la nature de l'eau (Boeglin, 2001).

La présence de métaux lourds dans l'air, le sol et l'eau sont connus comme nocifs pour les espèces vivantes. La présence de ces substances dans de l'eau comme Cr, Pb, Cd, Ni et le Hg peuvent affecter la santé humaine car ils sont non biodégradables, toxiques et cancérogènes, même à faible concentration (Sud et al, 2008).

Les métaux lourds comme le plomb peuvent entraîner des nuisances mêmes lorsqu'ils sont rejetés en quantité très faibles car leur toxicité se développe par bioaccumulation (Bernard, 1994). Le plomb est par ordre d'importance le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre. Il est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisé par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité (Beauchamp, 1989).

Le plomb peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air ; lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau, suite à des rejets industriels et à cause de son utilisation dans les essences. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de formes (Caillère et al, 1982). Plusieurs méthodes ont évolués au cours de l'élimination des ions métalliques présents dans les eaux polluées tels que la précipitation chimique, la coagulation floculation, l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption (Patterson, 1997).

Les eaux résiduaires de certaines industries en Algérie contiennent le plomb à des teneurs largement supérieures aux normes, de tels rejets peuvent causer des effets indésirables aussi bien vis-à-vis de la faune aquatique que de la flore. Quelques études en Algérie ont donné une idée sur ce danger de pollution. Il s'est avéré que les réserves d'eaux naturelles de certaines régions à proximité de zones industrielles, dont le plomb entre dans la constitution de leurs rejets, sont contaminées (Debieche, 2002 ; Baali, 2008 ; Belli et al, 2010 ; Bendjama et al, 2011 ; Belhadj, 2017).

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier l'élimination du plomb des eaux. Nous avons choisi d'étudier l'efficacité du procédé d'adsorption par utilisation de six adsorbants séparément, étant la bentonite de Maghnia, la

bentonite de Mostaganem, le kaolin, l'alumine, l'alumine activée et la goethite en solutions synthétiques d'eau distillée et d'une eau minéralisée (eau de Guedila).

Ainsi, ce manuscrit regroupe deux parties :

- 1) La première partie est relative à une synthèse bibliographique, regroupée en deux chapitres :
 - Dans le premier chapitre seront présentés des généralités sur les propriétés du plomb, son origine et ses effets indésirables. On donnera également une idée sur la réglementation concernant le plomb et sa présence dans les eaux naturelles en Algérie.
 - Le deuxième chapitre donnera une idée sur le phénomène d'adsorption et l'application de l'adsorption du plomb sur les argiles et les oxydes métalliques dans le domaine de traitement des eaux.

- 2) La seconde partie est dédiée aux essais expérimentaux et elle est présentée en quatre chapitres.
 - Nous décrirons dans le premier chapitre la méthodologie expérimentale suivi pour réaliser les essais.
 - Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats des essais d'adsorption sur les trois argiles (bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem et le kaolin). Différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination du plomb par utilisation de chaque argile. Les paramètres réactionnels qui seront étudiés sont la cinétique de rétention du plomb par l'adsorbant, la dose de l'adsorbant, la teneur initiale du plomb, la minéralisation du milieu et le pH de traitement.
 - Le troisième chapitre sera consacré à la représentation des différents résultats des essais d'adsorption sur les trois oxydes métalliques (l'alumine (α -Al₂O₃), l'alumine activée et la goethite). Comme pour le cas de l'étude sur les argiles, différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination du plomb par utilisation de chaque oxyde.
 - Dans le quatrième chapitre, Nous allons faire un récapitulé et une comparaison entre l'efficacité des adsorbants testés et les conditions optimales de leur utilisation pour l'élimination du plomb.

Première partie :
Partie bibliographique

Chapitre 1 :
Généralités sur le plomb

I.1. Introduction

Le plomb, classé parmi les métaux lourds, est présent naturellement dans l'environnement à l'état de trace. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines telles que les procédés industriels et trafic routier et la combustion des déchets solides.

Dans de nombreuses parties du monde, la généralisation de son usage a entraîné une importante contamination de l'environnement, une exposition humaine et de graves problèmes de santé publique (OMS, 2015). Le plomb est un toxique cumulatif. Son action sur certains organes cibles rend compte du polymorphisme clinique rencontré dans le cadre d'une intoxication saturnine (Cuney et al, 2002).

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

Nous donnerons dans ce chapitre un bref aperçu sur les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb, sa présence dans la nature, les effets de cette pollution sur l'environnement et sur la santé de l'être humain. Nous donnerons une idée sur la réglementation concernant cet élément dans les eaux potables ainsi que sur la pollution des eaux naturelles par le plomb en Algérie.

I.2. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Mahan, 1987). C'est un métal bleu grisâtre, il constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) (Bodek et al, 1988). Il est redistribué à travers l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérousite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique. Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une

forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates (Kabata et Pendias, 1992).

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences (Hewitt et Rashed, 1988).

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb (ICSC, 1991).

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Etat ordinaire	Solide
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹

I.3. Composés du plomb

I.3.1. Composés minéraux du plomb

Parmi les dérivés du plomb, les oxydes de plomb et certains sels présentent un intérêt dans le cadre des sources d'intoxication (Pascal ,1963 ; INRS ,1998 ; INSERM, 1999) :

- **La litharge**, ou monoxyde de plomb (PbO). La litharge est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans les acides (nitrique et acétique dilué) et les bases mais à chaud.
- **Le bioxyde de plomb**, ou oxyde puce (PbO_2). C'est un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et soluble à chaud dans les solutions de soude.
- **Le minium**, ou sesquioxyde de plomb (Pb_3O_4). Presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et chlorhydrique à chaud.
- **La galène**, ou sulfure de plomb (PbS). Est une forme très peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'acide nitrique dilué.
- **L'anglésite**, ou le sulfate de plomb ($PbSO_4$). Il est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans les acides et les bases concentrés mais insoluble dans l'éthanol.
- **La cérusite**, le carbonate neutre du plomb ($PbCO_3$) est un composé insoluble dans l'eau, l'éthanol, l'ammoniaque mais soluble dans l'acide nitrique et l'acide acétique dilués.
- **Le bichlorure de plomb**, le ($PbCl_2$) est un produit très soluble dans les solutions de potasse ou de soude.

I.3.2. Composés organiques de plomb

Le plomb possède une aptitude remarquable à se lier au carbone pour donner des dérivés organiques. Le plomb tétraéthyle, $Pb(C_2H_5)_4$, utilisé comme antidétonant dans l'essence, est très volatil car il a un point d'ébullition de 200 °C. Il est très soluble dans les graisses et les huiles. Sa combustion, par exemple dans un moteur à essence, conduit à la formation d'oxyde de plomb Pb_0 . Le plomb tétraméthyle, $Pb(CH_3)_4$, possède les mêmes propriétés de volatilité et de solubilité (INSERM, 1999).

I.4. Sources de plomb dans l'environnement

I.4.1. Sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6000 tonnes/an. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement (CAP et INH, 2005).

I.4.2. Sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Elles proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, des rejets des véhicules à moteur. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Dans les sols, la présence de plomb est naturelle ou résulte des retombées atmosphériques et localement des déchets industriels solides provenant de l'extraction de minerai de plomb, du recyclage des batteries électriques ou de l'affinage de plomb. Dans les sols, la détérioration de peinture à base de plomb recouvrant des surfaces peintes constitue également une source de pollution par le plomb (RRAPEC, 2005).

I.5. Cycle du plomb dans l'environnement

La quantification du cycle biogéochimique du plomb à l'échelle planétaire a inspiré un nombre considérable de publication. La figure 1 donne une représentation simplifiée des principaux flux et réservoirs du plomb et plus exactement les différents compartiments de l'environnement où il peut y avoir accumulation du plomb, sachant qu'il n'y a globalement ni création, ni disparition de l'élément à l'échelle planétaire. Tous les auteurs s'accordent sur le fait que le cycle du plomb est un cycle ouvert qui se traduit par l'existence d'un "puits" constitué par les sédiments marins d'où le plomb n'est pratiquement pas remobilisé. Il apparaît également que l'air et les eaux courantes, par le transport particulaire, constituent les principaux vecteurs de transfert, mais le plomb n'a pas tendance à s'y accumuler.

En fin, le cycle biogéochimique du plomb, qui prend en compte les modifications engendrées par l'activité humaine, tend à la réduction des gisements terrestres localisés au profit d'une constitution de réserve diffuse dans les sols superficiels, les sédiments fluviaux et surtout océaniques (Benadda, 2002).

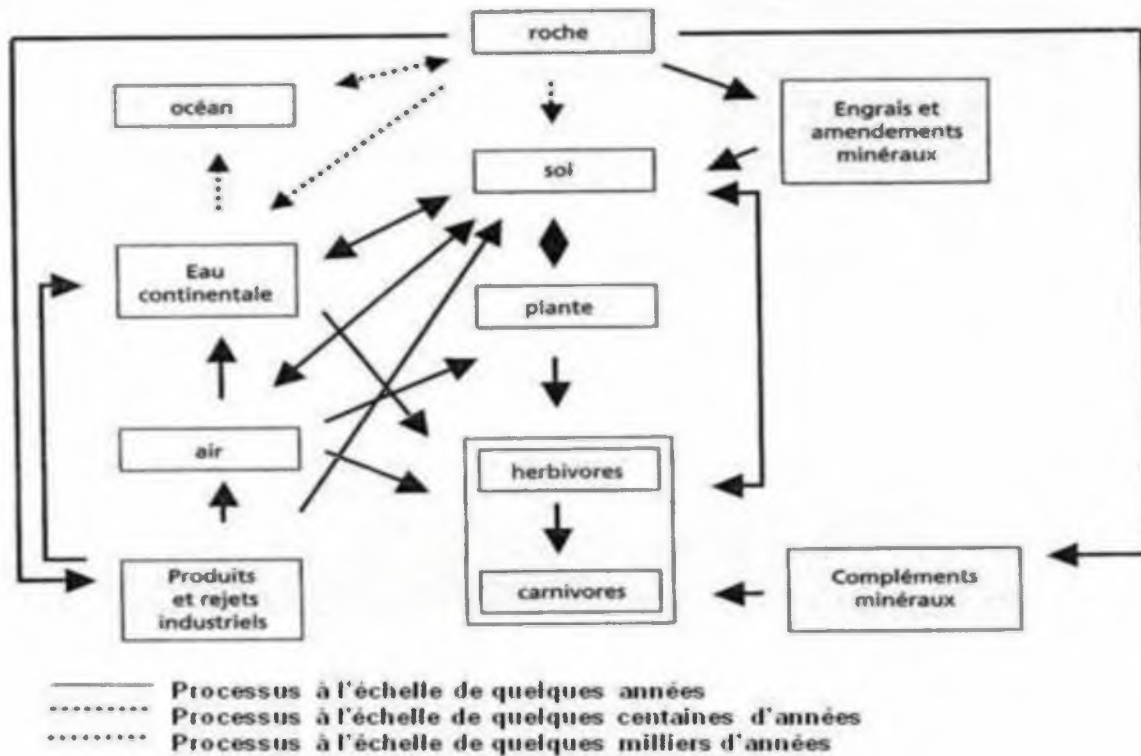


Figure 1: Cycle biogéochimique des éléments (Adapté de Lamand, 1991).

I.5.1. Présence du plomb dans l'atmosphère

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées les précipitations (Thornton et al, 2001).

I.5.2. Contamination de l'eau potable par le plomb

Le plomb n'est présent qu'en quantité très négligeable dans les ressources superficielle et souterraine en eau. Sa concentration peut néanmoins augmenter suite à des rejets industriels

ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, ...). L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons (ORS Rhône-Alpes, 2007).

La présence de canalisations en plomb est un paramètre de pollution des eaux de consommation. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine

D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau de robinet est élevée (Desnous, 1998).

La teneur en plomb de l'eau potable est très variable. Parmi les facteurs qui influencent les niveaux de plomb dans l'eau, il y a les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, alcalinité, température, dureté, quantité d'oxygène dissous et présence de chlore) (Churchill et al, 2000 ; Schock, 1990), l'âge de la tuyauterie, le temps de contact entre l'eau et les conduites de même que la longueur des canalisations (Schock, 1990).

Le risque de contamination de l'eau par le plomb est plus important si l'eau est agressive (pH < 7 et alcalinité totale < 30 mg/l de CaCO₃), si elle séjourne longtemps à l'intérieur de la tuyauterie ou encore si la tuyauterie et les soudures contiennent du plomb et sont récentes (< 5 ans) (Lavoie et al, 1991).

Lorsque la présence de plomb dans l'eau est attribuable aux soudures plomb/étain récentes et à la distribution d'une eau agressive, c'est l'eau de premier jet, soit l'eau qui a stagné dans les canalisations domestiques pendant quelques heures, qui contient les plus fortes concentrations de plomb. Après un écoulement de quelques minutes, les niveaux de plomb dans l'eau potable sont généralement réduits de façon significative. Par ailleurs, comme il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde à l'intérieur des tuyaux après quelques années, et que l'utilisation de soudures contenant plus de 0,2 % de plomb est désormais interdite, ce type de contamination ne devrait théoriquement plus exister. Si la contamination résulte de la présence d'entrées de service en plomb, le temps nécessaire pour effectuer une vidange complète de la tuyauterie sera beaucoup plus important. Même si ces conduites ont été installées il y a très longtemps, elles peuvent encore entraîner un risque de contamination de l'eau de consommation (Santé Canada, 1999).

I.5.3. Présence du plomb dans les organismes aquatiques

Les dérivés insolubles de plomb s'accumulent au fond de l'eau en se fixant sur les sédiments ou sur des matières en suspension. En effet, les sédiments représentent le principal compartiment de stockage du plomb dans les écosystèmes aquatiques. L'eau interstitielle et les sols constituent des réservoirs secondaires. Le sédiment a une grande capacité à capter et à retenir les métaux, ce qui réduit donc leur mobilité dans l'environnement et leur biodisponibilité à des doses toxiques pour les végétaux et les animaux (DVGW, 1985).

I.5.4. Présence du plomb dans la plante

Le plomb est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme. Son accumulation depuis le sol est assez limitée (Cobb et al, 2000). La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance (Alloway et al, 1995). La voie aérienne est également une voie d'accumulation du plomb dans les plantes.

I.5.5. Présence du plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg. Kg⁻¹ (Harter, 1983).

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique (Marcos, 2001).

La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 (Morin, 1999).

I.6. Effets du plomb sur la santé humaine

Le plomb n'a pas de fonction biologique connue. Le métal et ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion. Les effets sont cumulatifs. Les maladies provoquées sont regroupées sous le nom de saturnisme. Incorporés dans l'organisme, les ions Pb^{2+} entrent en compétition avec les ions Ca^{2+} dans la formation des os (phosphate de calcium). Le plomb peut aussi bloquer plusieurs enzymes. L'ingestion doit être limitée à 3 mg Pb/semaine (INSPQ, 2003).

I.6.1. Effets sur le système nerveux

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une maladie convulsive. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle (Levallois et al, 1991).

I.6.2. Effets sur la moelle osseuse et le sang

Le plomb bloque le processus nécessaire à la synthèse de l'hémoglobine, aboutissant à une anémie (Levallois et al, 1991).

I.6.3. Cancer

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénèse du plomb. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb. Le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme (CIRC, 2002).

I.6.4. Effets sur la reproduction

Stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien (CIRC, 2002).

I.6.5. Intoxication chez l'enfant

Le saturnisme est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans :

A exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 % (INSERM, 1997).

Les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères : diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modifications du comportement, stagnation du développement intellectuel (INSERM, 1997).

I.7. Réglementation sur le plomb dans les eaux naturelles

L'abaissement de la norme de plomb constitue un des enjeux majeurs de la réglementation en matière d'eau potable.

Cette valeur a été reprise dans la directive européenne 98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, qui fixe l'objectif de 10 µg/l à l'horizon 2013 (Pichard, 2002).

Jusqu'en décembre 2003, la norme limitant la teneur en plomb de l'eau du robinet était fixée à 50 µg/l le décret du 20 décembre 2001, conformément à la directive européenne du 3 novembre 1998, a prescrit que cette norme soit abaissée progressivement : 25 µg/l depuis le 25 décembre 2003, puis 10 µg/l en décembre 2013.

L'OMS dans son document support pour établir des recommandations relatives à la qualité de l'eau se livre au calcul suivant (Douard et Lebental, 2013) :

- **Air** : concentration moyenne de 0,2 µg/m³ conduisant pour un enfant à une dose de 0,5 µg/jour et pour un adulte de 4µg/jour
- **Eau** : concentration moyenne de 5 µg/l conduisant pour un enfant à une dose de 3,8 µg/jour et pour un adulte de 10 µg/j
- **Aliments** : chiffres très variables, dose de 23µg/j pour un enfant de 2 ans aux USA, 30 à 100 µg/j pour la majorité des études concernant des adultes
- **Sols et poussières** : chiffres très variables dose allant de 5µg/jour à 40µg/jour pour des enfants portant à la bouche des sols contaminés.

Ce seuil peut être atteint en fixant les nouvelles exigences de qualité de l'eau d'alimentation, pour abaisser la concentration de plomb dans l'eau à 25µ g/l au lieu de 50 µg/l. Les concentrations maximales admissibles pour le plomb selon les différentes réglementations sont regroupées dans le tableau 2 (Pichard, 2002).

Tableau 2: Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes réglementations (Pichard, 2002).

	Rejet des ICPE	Eau potable	Eau minérale
Plomb ($\mu\text{g/l}$)	50	10 - 23	10
ICPE; Installation classe pour la protection de l'environnement			

La concentration maximale de plomb permise en vertu du Règlement sur la qualité de l'eau potable (GQ, 2001) est de 10 $\mu\text{g/l}$.

La recommandation canadienne (concentration maximale acceptable) est de 10 $\mu\text{g/l}$ (Santé Canada, 2002).

Les résultats de ces études permettent de constater que la plombémie augmente de façon plus importante lorsque le niveau de plomb dans l'eau de premier jet est supérieur à 15 $\mu\text{g/l}$ que lorsqu'il est inférieur à 15 $\mu\text{g/l}$ (INSPQ, 2003).

La valeur guide fixée par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) est de 10 $\mu\text{g/l}$ (OMS, 2000, 2004).

Dans le tableau 3 ont regroupe les normes préconisées par quelques législations.

Tableau 3 : Résumé des normes et recommandations

Norme québécoise	Recommandation canadienne	Norme américaine	Critère de l'OMS	(JORA, 2011)	
				Eau souterraine	Eau de surface
	(INSPQ, 2003)		(OMS, 2004)		
10 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$	15 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$	5 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$
Prélèvement de l'eau effectué après 5 minutes d'écoulement	Santé Canada ne précise pas le moment du prélèvement mais suggère de chasser l'eau du robinet avant de l'analyser.	Prélèvement de l'eau de premier jet	L'OMS ne précise pas le moment du prélèvement.	L'Algérie ne précise pas le moment du prélèvement	
(JORA, 2011) Journal officiel de la république Algérienne (INSPQ, 2003) Institut national de santé publique du Québec (OMS, 2004) Organisation mondiale de la Santé					

I.8. Pollution des eaux naturelles par le plomb en Algérie

En Algérie la principale source de satisfaction de la demande en eau est l'eau souterraine. La croissance démographique et la modernisation de l'agriculture entraînent un grand problème de détérioration de la qualité de cette source souterraine, déjà en quantité limitée. Actuellement, les cours d'eau reçoivent en permanence les rejets urbains et industriels chargés d'éléments chimiques et organiques. La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments. La nature des matières organiques édaphiques joue aussi un rôle important dans la concentration en plomb des sols.

Quelques études en Algérie ont données une idée sur le danger de la pollution des eaux naturelles par les métaux lourds y compris le plomb.

Une étude réalisée par Debieche en 2002 sur l'évolution de la qualité des eaux de la basse plaine de la Seybouse - Nord-est Algérien a montré que les faibles concentrations (0,1 mg/l) observées au niveau de la plaine sont considérées comme des valeurs nulles, parce qu'elles sont de la même grandeur de l'erreur de l'appareil. Par contre, le reste des points d'eau en moyenne présentent des concentrations inférieures aux normes de potabilité, des eaux d'irrigation et des eaux de surface. Sauf dans certains sites locaux où il a observé des concentrations élevées dans la nappe superficielle, au niveau des puits deux puits par des concentrations qui atteignent 0,7 mg/l, ce qui présente un danger sur les plantes lors de l'irrigation. Par contre au niveau de la nappe des graviers les concentrations atteignent 0,19 mg/l. Ces concentrations sont sûrement dues aux équipements des forages ou des puits.

Une étude réalisée à Alger a montré qu'en milieu urbain, les teneurs mesurées en plomb sont relativement élevées et dépassent la nouvelle norme européenne de 0,2 µg/m³. Les métaux de l'écorce terrestre (Fe, Mn, Cu) sont associés aux particules grossières (3-10µm) tandis que le plomb enrichit surtout les fines particules issues du trafic routier qui ont la capacité de pénétrer dans les alvéoles du poumon (Kerbachi et al, 2009).

Les travaux réalisées par l'Institut des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ISMAL) vérifient dans une large mesure les résultats obtenus par l'étude du METAP (Module Ethik Therapieent scheidet Allokationund Prozess) en 1994 et montrent que dans la majorité des dosages réalisés dans les sédiments superficiels de fortes teneurs en polluants

métalliques dépassent largement les normes admises comme normales et témoignent bien des sources de pollution très localisées(<http://www.appl.dz/spip.php?rubrique43>).

Le port d'Alger, qui fait l'objet d'une surveillance soutenue, révèle dans tous les cas et dans tous ses compartiments des niveaux critiques en pollution par les métaux lourds. Notamment le plomb. 109,698 à 326,506 $\mu\text{g/g}$ sont les valeurs limites et moyennes des teneurs en Pb des sédiments de surface le long du secteur. La pollution traces dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger montre un degré de contamination inquiétant ; résultat probable de l'importance activité au niveau du port et à l'exposition directe aux effluents d'origine tellurique. Elle traduit les influences anthropiques et semble dépendre également des conditions hydrodynamiques et hydro- sédimentaires qui régissent la baie. On note à cet effet des concentrations élevées en plomb: 16,19-93,36 $\mu\text{g/g}$. (<http://www.appl.dz/spip.php?rubrique43>).

Une campagne d'échantillonnage a été menée sur 13 points d'eau (10 puits et 3 forages) en Avril 2009 dans l'aquifère alluvial de la partie avale de l'oued Djendjen (Boucenna, 2009). Il s'est avéré que le plomb était présent à des teneurs supérieures à la norme (0,05 mg/l) au niveau de la plupart des points de prélèvement, elles sont comprises entre 0,05mg/l (P22) et 0,45 mg/l (P19) (figure 2). Ces concentrations importantes du Plomb proviennent de sa fréquente utilisation dans l'industrie, les rejets accidentels d'hydrocarbures et des formations géologiques.

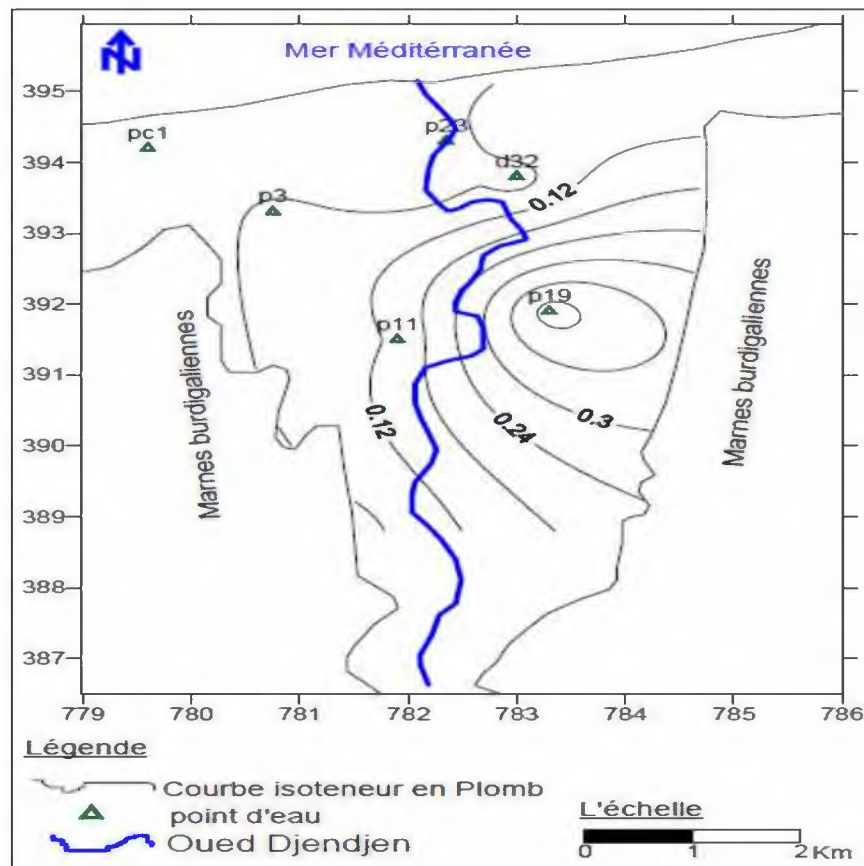


Figure 2: Carte de concentration en Plomb (Pb) en mg/l de l'Oued Djendjen (Boucenna, 2009).

Le travail réalisé par Laidani et al (2009) sur l'évaluation de la pollution hydrique, des effluents industriels des principales unités de production de la zone industrielle de la ville de Tiaret, ainsi que du barrage récepteur des eaux usées de cette ville dans le sous bassin versant de l'Oued Mina, a montré que les teneurs élevées du plomb pour les rejets industriels de l'ENF dépassants la norme admissible (figure 3).

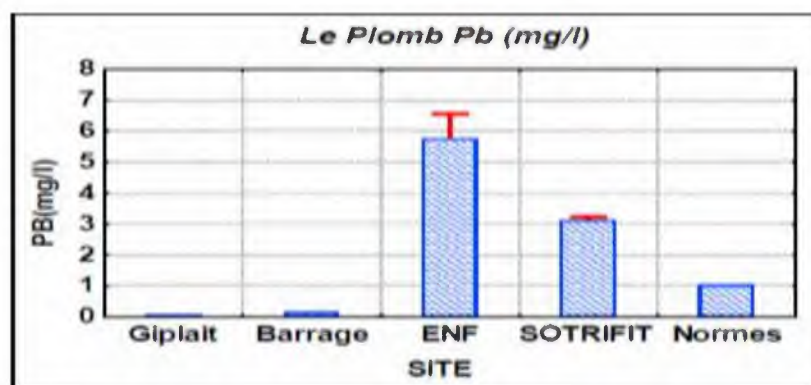


Figure 3 : Teneurs en plomb des rejets de quatre sites de prélèvements Tiaret (Laidani et al, 2009).

Belli et al, (2010) ont constaté une contamination alarmante des sources d'eau de la ville de Jijel, dont les teneurs dépassent les normes préconisées par l'OMS (OMS, 2004) fixées à 10 µg/L pour le plomb et les normes algériennes fixées à 10 µg/L pour le plomb dans les eaux de surface et à 5 µg/L dans les eaux souterraines (JORA, 2011). En l'absence des sources industrielles dans la région, la forte contribution du fond pédogéochimique et la présence de plusieurs autres sources anthropiques, notamment les effluents de l'ancienne mine de Chahna et les effluents agricoles et domestiques, seraient responsables des niveaux élevés de cette contamination. Les concentrations moyennes du plomb de chaque site sont rassemblées dans le tableau 4. Les résultats sont exprimés en moyenne \pm écart-type. S1 : Forage de l'oued Nil (ON 34); S2 : Source de Bachelot; S3 : Puits collectif 1; S4 : Puits collectif 2.

Tableau 4 : Concentrations moyennes en plomb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) contenues dans les eaux des sites retenus (Belli et al, 2010).

Site	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
S1	82,6 \pm 2,1
S2	72,9 \pm 2,3
S3	79,6 \pm 10,4
S4	68,3 \pm 2,3

Bendjama et al en (2011) ont réalisé une étude pour caractériser la composition et le degré de contamination des sédiments superficiels de trois lacs de la région d'El Kala situé au Nord Est de l'Algérie (Tonga, Oubeira, El Mellah), et de distinguer les sources de cette composition. Pour le plomb, les teneurs les plus élevées sont relevées au niveau de la station 1 du lac Tonga (171mg/kg) durant la saison estivale. Cette valeur est 8 fois plus élevée que celle relevée dans la station 2 du lac Oubeira (27,8mg/kg) et durant la même saison et 17 fois plus que la valeur relevée dans la station 1 (10 mg/kg) pour la même saison au niveau de la lagune El Mellah. De ce fait les valeurs les plus élevées sont notées au niveau du lac Tonga où le sédiment superficiel est pollué avec un indice de contamination de 7,77 comme valeur maximale enregistrée en été au niveau de la station 1 qui est sous l'influence des rejets d'oued El Hout, alors que la station 2 est de classe « A » avec un indice de contamination égale à 0,78.

L'ensemble du lac présente un indice moyen de contamination de l'ordre de 3,15. L'observation de la distribution des valeurs de l'indice de contamination par cet élément relevé dans le lac Tonga a conduit à la conclusion suivante : le sédiment superficiel de ce plan d'eau est fortement pollué par le plomb au niveau de la station 1 (Pompes). Cette pollution a pour origine les rejets domestique entraînés par les eaux d'oued El Hout et à l'axe routier devenant important durant l'été. Comme anti-détonateur dans l'essence ; une deuxième origine probable, les nasses, les filets de pêche, la corrosion des pompes en ce qui concerne notre site. D'autre part, ce métal est assimilé par le phytoplancton qui brouté par le zooplancton herbivore est transféré en grande partie dans le sédiment. Les apports de plomb dans les eaux continentales se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant encore à l'heure actuelle la combustion des carburants automobiles. Enfin, seule la station 1 du lac Tonga est qualifiée en tant que zone polluée par le plomb.

Le suivi de la pollution marine de la zone côtière a fait ressortir que la répartition du plomb est hétérogène (Houma et al, 2012). La concentration maximale se situe, au droit de l'embouchure d'oued El Harrach autour de la station B3, ainsi, la partie occidentale et centrale présente des concentrations élevées. La forte variation de ce métal témoigne des rejets urbains et industriels (métallurgie Oued Smar, chaudronnerie de Hussein Dey). Plus les sources atmosphériques (utilisation du plomb tétraméthyle). Les fortes concentrations sont dans la partie ouest et centrale de la baie d'Alger. L'étude réalisée montre que la pollution par le plomb affecte de manière différente les différents ports explorés. D'importantes charges en Pb aussi bien dans les sédiments de l'intérieur et de l'extérieur du port d'Alger 0,61-5.7 mg/kg MS.

Selon Belkhiri et al (2012), la concentration du plomb dans les eaux souterraines de l'aquifère de Ain Azel (Sétif) varie de 0.017 to 0.292 mg/l, et dans tous les échantillons prélevés elle dépasse la norme limite fixée par l'OMS (0,01 mg/l) les espèces dissoutes du Pb sont dominée par $\text{PbCO}_3^{\text{0}}_{\text{3aq}}$ (85%), suivies par $\text{Pb}(\text{HCO}_3)^+$ (9%) et Pb^{2+} (3%).

Khelfaoui et al (2012) ont montré que le développement industriel dans la région de Berrahal (Nord-Est de l'Algérie) s'est traduit par un accroissement des rejets concentrés en métaux lourds considérés comme toxiques pour la faune et la flore, induisant une dégradation de l'environnement et de la qualité des eaux des aquifères.

Par ailleurs, les eaux souterraines présentent également un risque potentiel particulièrement pour l'écosystème du lac Fetzara et pour les captages d'eau (AEP, irrigation et alimentation du bétail) (Khelfaoui et al ,2012).

On remarque que tous les échantillons prélevés possèdent des teneurs très élevées en plomb (figure 4), qui dépassent largement la norme de potabilité de l'eau qui est de 0,01 mg/l. Concernant les eaux des rejets, elles dépassent largement les normes algériennes (0.5 mg/l) dans la majorité des points. La teneur minimale est de 0,027 mg/l au point F8 et la teneur maximale est de 1,83 mg/l au rejet R2 (rejet entreprise Protuil et entreprise de Semoule) de la troisième campagne. Pour les puits et forages, la teneur maximale est de 1.1 mg/l au point P3 de la première campagne. Les fortes concentrations sont observées au niveau de Kalitoussa où on rencontre les rejets R1, R2, et R3 (galvanisation, raffinerie) (Khelifaoui et al , 2012).

Dans des conditions réductrices, la solubilité du plomb est limitée par la précipitation de galène (PbS) où est concentré dans les gisements de sulfures. En conditions oxydantes, il est nettement plus soluble et précipite sous forme de sulfates de plomb (anglésite) ou de carbonates de plomb, cérusite (PbCO₃), en milieu carbonaté. Avec les ions carbonates, il forme des complexes, ce qui augmente sa solubilité aux pH élevés (Khelifaoui et al ,2012).

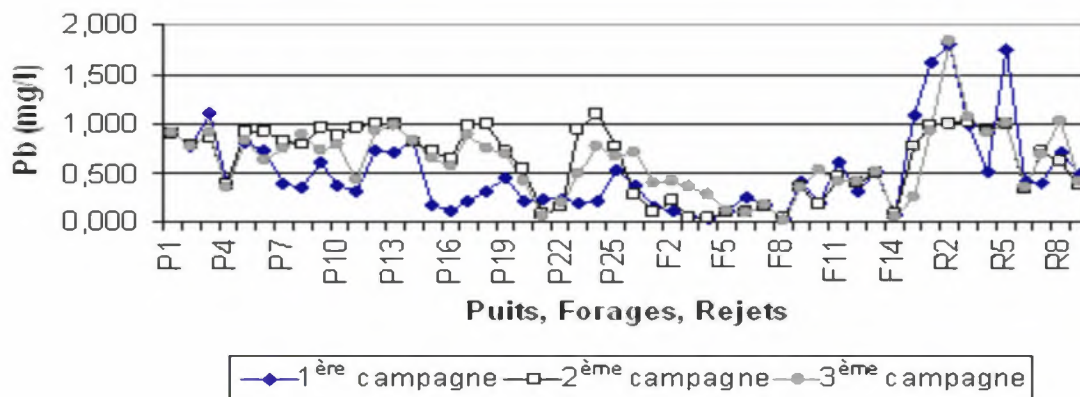


Figure 4 : Variations de la teneur en plomb au cours des trois campagnes (Khelifaoui et al, 2012)

Benhamza et Picard-Bonnaud en 2013 ont analysé des échantillons d'eau de neuf (9) forages et de deux (2) sources dans deux nappes aquifères situées au Nord de l'Algérie sur le flanc Nord de la chaîne Numidique à 30 Km de Skikda et de 3 à 10 Km d'Azzaba. Ces analyses ont été effectuées afin d'identifier les éléments majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), pH, résidu sec, titre hydrotimétrique, Hg, Cu, Pb, Zn et Arsenic. Les résultats des analyses des micropolluants métalliques montrent des teneurs élevées en Hg et en Pb.

Pour le mercure les valeurs excessivement élevées de l'ordre de 80 µg/L sont localisées dans les forages captant la nappe Oligocène. Il en est de même pour le Pb où les teneurs varient entre 60 et 80 µg/L (Benhamza et Picard-Bonnaud, 2013).

Kerboub et Fehdi (2014) ont pu doser le plomb pendant une campagne menée en février 2012 dans la plaine d'El Kantara (Biskra). Les plus fortes concentrations coïncident avec la décharge publique au centre de la plaine avec 0,105 mg/L et dépassent la norme (0,05mg/L). Alors que le reste du terrain est caractérisé par des valeurs plus faibles (0,015 mg/L) (figure 5).

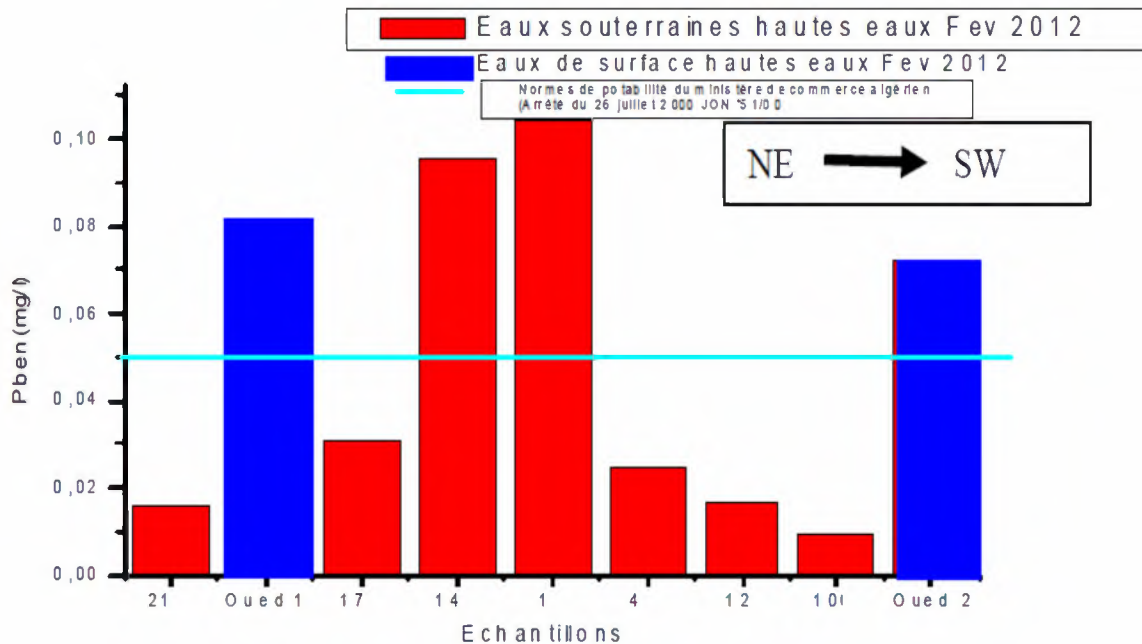


Figure 5 : Evolution de la teneur en Plomb de la nappe alluvionnaire dans l'espace selon la direction NE-SW, d'El-Kantara se trouvant à la limite NW de la Wilaya de Biskra (Kerboub et Fehdi, 2014).

Selon Belhadj (2017), le bassin versant de Oued El Hammam est contrôlé par le barrage Zit-Emba dont l'eau est destinée aussi bien à l'AEP qu'à l'irrigation. Cette ressource est soumise à une forte action anthropique qu'il est nécessaire de quantifier. En effet, plusieurs sources de pollution sont signalées dans cet environnement aquatique émanant du milieu urbain et du milieu industriel. Belhadj a procédé à une interprétation des résultats des paramètres physico-chimiques obtenus sur les eaux de la cuvette du barrage de Zit-Emba entre 2004 et 2014. Il a calculé les indices de contamination moyens (ICM) du mercure, du plomb et de l'arsenic, en se référant à la norme de l'OMS pour chaque élément (tableau 5).

Tableau 5: Indices de Contamination Moyens (ICM) de Hg, Pb et As (Belhadj, 2017).

Désignation	ICM Mercure (Hg)	Observation	ICM Plomb (Pb)	Observation	ICM Arsenic (As)	Observation
St 1 Hammam Ouled Ali	53	Contamination Excessive	2,24	Contaminé	0,056	Absence de contamination
St 2 Bouâti-Mahmoud	29	Forte contamination	2,22	Contaminé	0,02	Absence de contamination
St 3 Barrage Zit-Emba	12	Forte contamination	2,78	Contaminé	0,0108	Absence de contamination
St 4 AEP de Slikda	88	Contamination Très Excessive	1,94	Contaminé	0,052	Absence de contamination

L'analyse comparative des ICM de ces eaux avec le seuil de tolérance de chaque élément montre que pour (Belhadj, 2017):

- Le mercure, toutes les valeurs sont très supérieures au seuil de tolérance de l'ICM, indiquant une forte contamination de ces eaux pendant toute la période des prélèvements ;
- Le plomb, la majorité des valeurs de ICM est supérieure à 1, indiquant que les eaux sont considérées comme contaminées pendant la période des prélèvements ;
- Or pour l'arsenic, toutes ces valeurs sont inférieures au seuil de tolérance de l'ICM, indiquant ainsi une absence de contamination.

I.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu les propriétés générales du plomb, ces formes, sa présence dans l'environnement et ses effets sur l'être humain. Nous avons présenté la réglementation actuelle sur le plomb dans les eaux potables selon les normes de l'OMS et algérienne. On a donné une idée sur la problématique de la pollution des eaux par le plomb en Algérie notamment les eaux potables. Les données disponibles sur la qualité de l'eau révèlent qu'il existe des ressources en eau en Algérie qui sont polluées par les rejets non contrôlés des eaux municipales et des effluents industriels non traités.

Chapitre 2 :
Généralités sur l'élimination du plomb
par adsorption

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons de rappeler des généralités sur le phénomène d'adsorption. Nous donnerons un aperçu sur un état de l'art sur les modèles permettant de mesurer les paramètres de la cinétique et des isothermes d'adsorption. Ensuite nous allons donner un aperçu sur les travaux réalisés dans le cadre de l'utilisation des argiles (le kaolin et la bentonite), et des oxydes métalliques (goethite, alumine et alumine activée) pour la rétention du plomb en solutions aqueuses. Des résultats des études expérimentales concernant le procédé ont été pris comme référence pour enrichir le travail et prévoir les paramètres sur lesquels il faut se baser pour développer notre deuxième partie de l'étude.

II.2. Généralités sur l'adsorption

II.2.1. Description du phénomène d'adsorption

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

Très souvent l'adsorption de molécules par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention comme la complexation de surface et la précipitation de surface (Robert, 1989) (figure 6).

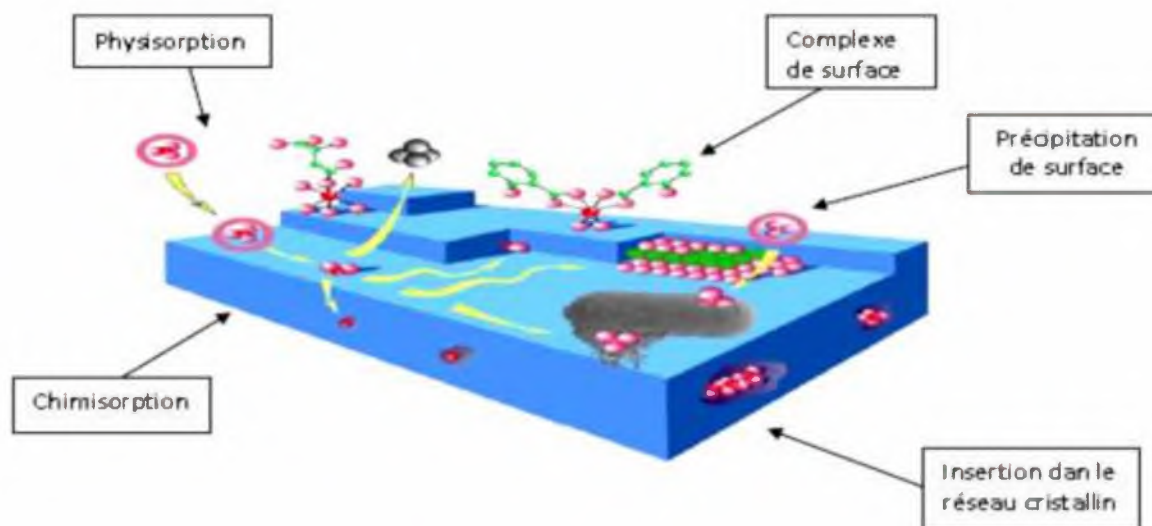


Figure 6: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Manceau et al, 2002).

Selon SAGEP(2006) l'adsorption peut être spécifique ou non spécifique :

- L'adsorption spécifique est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface.

II.2.2. Types de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- Adsorption physique (ou physiorption).
- Adsorption chimique (ou chimisorption).

II.2.2.1. Adsorption physique (ou physiorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol (Calvet, 2003). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison

hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) (Senesi et al ,1989). La physisorption est rapide et réversible.

II.2.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide (Calvet, 2003). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol.

Selon Elabed (2007), le tableau 6 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 6: Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Elabed, 2007)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente

II.2.3. Étapes de l'adsorption

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Greanga, 2004) représenté sur la figure 7, fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion externe : le transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) au sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
3. Diffusion de surface : la molécule de l'adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
4. Adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

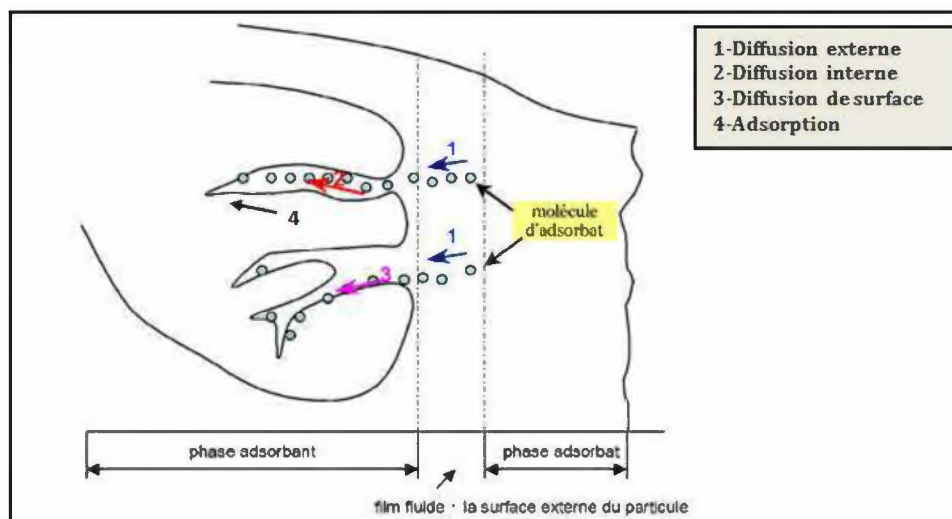


Figure 7: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Manol, 2007).

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide et /ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de particule (Weeber et Van Vliet, 1980). La capacité d'adsorption d'une substance adsorbant est en fonction non seulement de sa surface spécifique et la nature de la substance adsorbée mais aussi de la concentration de celle-ci dans le milieu ambiant (Beaudry, 1984).

II.2.4. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992).

L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (Degremont, 1996 ; Perche, 2004).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (Ho et McKay, 1998).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (Errais, 2011):

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-mésopores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particule.

II.2.4.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant (Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011), il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible.

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (Ho et al, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Où :

- k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).
- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites :

($q_t=0$ à $t=0$, et $q_t=q$ à $t=t$), nous donne l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$ avec $(-\frac{k_1}{2,303})$ est la pente de cette droite.

II.2.4.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles et d'autres adsorbants. Selon (Ho et al, 2000), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,

- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

Dans ce cas, le modèle pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (Ho et Mc Kay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Où :

- k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

En intégrant cette équation entre les instants initiaux (à $t=0$, $q_t=0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$, où $1/q_e$ est la pente de cette droite.

II.2.4.3. Modèle de diffusion intraparticule

Selon Kumar et al. (2010), la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes.

Le modèle de la diffusion intraparticule a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par Weber et Morris (1962):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + ci$$

Où:

- k_{int} : est la constante de la diffusion intraparticule en $mg/g \cdot min^{1/2}$.
- Ci : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection Ci .

Lorsque la diffusion intraparticule est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $qt=f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticule est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (Deng et Shi, 2015). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al, 2010).

II.2.5. Facteurs affectant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

A. Nature et concentration de l'adsorbât

La règle de Lundelinus dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant (Memento, 1989).

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur la même substance (José et al, 2009).

B. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum (Stephen et al ,2008).

C. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité.

D. Température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption (Stephen et al, 2008).

E. Ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristiques de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substances) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés un difficilement solubles ou peu dissociés (Encarta, 2002).

F. Surface spécifique de l'adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en (m^2/g) :

$$S_m(m^2/g) = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0(cm^3 \cdot g^{-1}) / L (nm)$$

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse (S_m), représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore (W_0), et à la largeur du pore (L) par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988).

G. Porosité de l'adsorbant

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm (Sun et Meunier, 2003).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse). De plus, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores (les micropores représentent jusqu'à 95% de la surface totale du charbon). Par contre, l'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores (Cardot, 1999; Slasli, 2002).

II.2.6. Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange, constitue le facteur le plus déterminant pour la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun et Meunier, 2003). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante (Masel, 1996) :

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

Sachant que :

- **Q** : Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- **C₀** : Concentration initiale du substrat (mg/l) à l'instant t = 0.
- **C_t** : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- **V** : Volume de la solution (l).
- **m** : Masse de l'adsorbant (g).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué pour toutes les formules d'isothermes. Les isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir** et de **Freundlich** (Dejardins, 1997).

II.2.6.1. Types d'isothermes d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (Dechow, 1989). Il en résulte différents types d'isothermes, caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de six et sont représentés par la figure 8 (Do, 1998) :

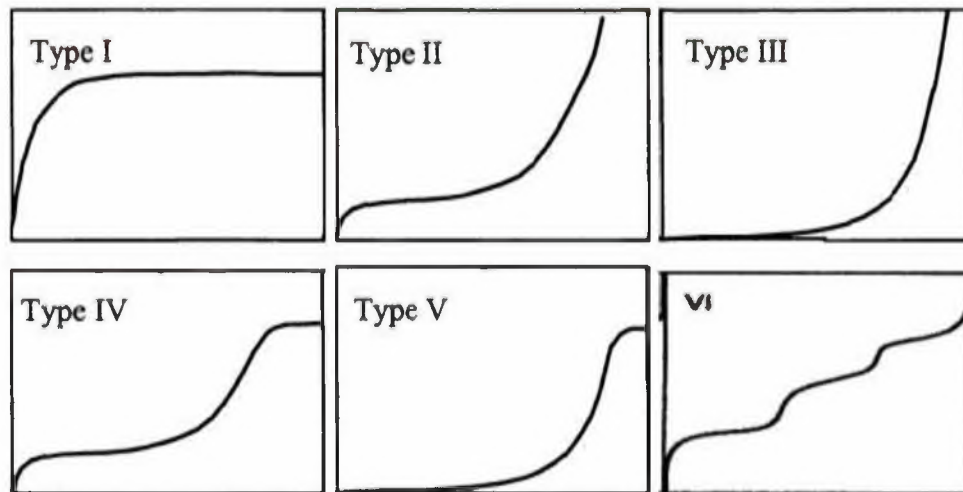


Figure 8 : Différents formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998 ; Keller et staudt, 2005).

- **L'isotherme type I** : appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.
- **L'isotherme de type II** : caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouches.
- **L'isotherme de type III** : caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.
- **Les isotherme de type IV et V** : décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat.
- Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de **type VI**), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium (Keller et Staudt, 2005).

II.2.6.2. Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la

répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer l'isotherme de Langmuir et celle de Freundlich.

II.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (Weber et al, 1991) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Avom et al, 2001):

$$Q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

Avec :

- Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1}).
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}).
- a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).
- b : Coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.
- $a \cdot b = K_L$: Constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}).

La linéarisation de l'équation précédente conduit à l'équation suivante (Demirbas et al, 2006) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e}$$

II.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante (Demirbas et al, 2006 ; Monarrez, 2004 ; Avom et al, 2001) :

$$Q_e = K_f C_e^n$$

- Q_e et C_e : étant la capacité d'adsorption en (mg. g^{-1}) et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$) respectivement.
- K_f et n : constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e$$

Selon Hamdaoui et Naffrechoux (2007), il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

Par ailleurs, Yadav et al., (2015) ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

II.3. Elimination du plomb par adsorption sur les argiles

II.3.1. Généralités sur les argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par (Pédro, 1994 ; Michel, 2003) :

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces qu'elles développent.
- La présence de charges électriques sur ces surfaces.
- L'échange cations inter foliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, ...) et de certaines impuretés (Millot, 1964).

Les travaux de l'AIPEA, Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972), ont permis d'aboutir à une classification des argiles (tableau 7) qui repose sur l'utilisation des critères suivants la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes (Caillère et al, 1982 ; Pédro, 1994):

- Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc): appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te): appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å.
- Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc): appelés aussi série à 14 Å; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliage constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite $d = 14 \text{ \AA}$.
- Les 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. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions iso morphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations inter foliaires (exp : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électro statiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en actions échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile.

Tableau 7 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Caillère et al, 1982).

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 Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

II.3.2. Elimination du plomb par adsorption sur la bentonite

II.3.2.1. Caractéristiques de la bentonite

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre (Scrano, 1997).

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable (Demirbas et al, 2006), la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent parfois être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques, les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouahab et al, 1987).

II.3.2.2. Résultats des travaux antérieurs

Mohammed-Azizi et al (2013) ont réalisé des essais sur l'élimination des métaux lourds par utilisation d'une bentonite algérienne comme adsorbant. La bentonite de Mostaganem (N.W. Algérie), a été utilisée à l'état brut et activé par un acide (HCl). Plusieurs paramètres influant l'adsorption ont été variés comme le temps d'agitation, le pH, la concentration en ions métalliques et la quantité d'adsorbant. Les paramètres optimaux de l'étude ont été les valeurs de pH (4 à 6), masse de la bentonite (1 g), le temps d'agitation (1 h) et la concentration initiale en ions métalliques (10 mg L⁻¹). Les résultats ont montré que la bentonite algérienne avait un potentiel important pour éliminer Pb⁺² à partir d'une eau polluée.

Selon Dib et Boufatit, (2009), l'efficacité d'adsorption de Pb (II) sur la bentonite algérienne (région de Mostaganem) pourrait atteindre 92% pour une concentration initiale en ions métalliques de 10 mg / L. Les isothermes de Freundlich et de Langmuir ont été appliquées pour décrire des isothermes d'équilibre d'adsorption de Pb²⁺.

Tizaoui (2013) a testé l'élimination du Pb en utilisant une argile marneuse naturelle extraite du barrage de Boughrara à Maghnia (Tlemcen) et une argile de Djabel Debbagh extraite du gisement d'Ain Barbar (Guelma). La cinétique d'adsorption a été suivie en utilisant une solution à 100 mg/l de Pb et 1g/l de l'argile. Le temps d'équilibre était de 180 minutes avec une capacité de 29,72 mg/g pour l'argile marneuse et 14,82 mg/g pour la deuxième argile. Les capacités d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par les argiles étudiées sont influencées par la vitesse d'agitation et la température du milieu et le pH de la solution.

Selon les travaux de Djebbar (2014), l'utilisation d'une argile (bentonite de Maghnia) à l'état brut et traité à l'acide sulfurique comme adsorbants du plomb a montré que le temps d'équilibre est très court, il est atteint au bout de 20 minutes. L'isotherme d'adsorption obéit aux modèles de Langmuir et de Freundlich. La capacité d'adsorption est de 5,7 mg/g et de 5,4 mg/g pour l'argile traitée et pour l'argile naturelle. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du Pb par les deux argiles est exothermique. L'utilisation de la bentonite PROLABO pour l'élimination du plomb dans des solutions synthétiques a permis de constater que les résultats obtenus montrent que l'équilibre est atteint très rapidement au bout de 5 minutes pour chaque solution de concentration initiale en Pb de 25 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l et en présence de 2 g/l de l'argile. L'adsorption des ions Pb²⁺ par la bentonite augmente de 72,90% à 99,77% avec l'augmentation du pH de 1 à 8. Puis diminue à 80% à pH = 9. Cette diminution est peut être due à la réduction de la quantité de charges négatives à la surface de l'argile. Les ions métalliques chargés positivement sont retenus à la surface de la bentonite par les forces coulombiennes. Les résultats des essais de la variation de la force ionique (par ajout du NaCl 0,01 g/l jusqu'à 8 g/l) montrent que la force ionique agit considérablement sur la rétention des ions métalliques par la bentonite. Cela est peut être due à la coexistence de deux phénomènes, la précipitation et l'adsorption, favorisée pour la bentonite par l'échange ionique.

II.3.3. Elimination du plomb par adsorption sur le kaolin

II.3.3.1. Caractéristiques du kaolin

Le kaolin est une argile blanche, tendre, pure, de plasticité variable mais généralement faible, qui conserve sa couleur blanche à la cuisson. Le kaolin pur est la matière première de la porcelaine fine. Les variétés impures sont employées dans la fabrication de la poterie, du grès et des briques, comme ingrédient dans la fabrication des pigments et servent de charge pour le papier. Le principal composant du kaolin est la kaolinite, phyllosilicate hydraté (figure 9) de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ formé par la décomposition de silicates d'aluminium, notamment le feldspath.

La structure du feuillet de la kaolinite (Calvet, 2003) est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ayant en commun des anions O^{2-} (T/O).

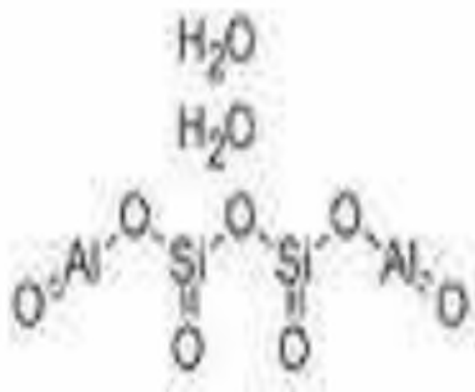


Figure 9 : Formule chimique développée du kaolin
(Site internet : WWW.Chemicalbook.com/CAS/GIF/1332-58-7).

Le kaolin est une argile de type (1:1) et de structure ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de $7,2 \text{ \AA}$. Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant des régions à climat chaud et humide (Scrano, 1997).

II.3.3.2. Résultats des travaux antérieurs

Jiang et al (2009) ont testé le kaolin à l'état brut et modifié par utilisation du sulfate d'aluminium pour l'élimination du plomb. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du kaolin modifié (20 mg/g) est 4,5 fois plus grande que celle du kaolin brut (4,2 mg/g). La cinétique d'adsorption du plomb suit parfaitement le modèle pseudo-second ordre. Et les résultats sont bien décrits par l'isotherme de Langmuir. L'utilisation de ces deux argiles pour le traitement d'une eau polluée a montré que le kaolin modifié a pu faire diminuer la concentration du plomb de 178 à 27,5 mg/l par contre le kaolin brut l'a fait diminuée à 168 mg/l seulement.

Chouchane (2009) a constaté que l'utilisation du kaolin, provenant de Djebel Edbagh /Guelma, pour l'élimination du plomb est influée par différents paramètres. Le temps d'équilibre est très court (14 minutes) en utilisant 1 g/l de kaolin pour le traitement d'une solution de 30 mg/l de Pb. L'élimination du plomb (30 mg/l) est optimale à pH 4,4. La concentration résiduelle et le rendement obtenu dans ce domaine de pH sont respectivement 11,32 mg/l et 62,26 %. Le rendement d'adsorption à l'équilibre est plus important pour les solutions de faibles concentrations initiales. Pour une gamme de concentration initiale allant de 10 à 100 mg/l de plomb, les rendements obtenus sont inversement proportionnels à la concentration initiale. La plus grande valeur calculée est de 96,3 % pour une teneur initiale de 10 mg/l de plomb.

Du et al (2011) ont trouvé que le traitement par adsorption sur la kaolinite (0,2g/l) d'une solution contenant initialement 10 mg/l de Pb atteint son équilibre pendant les 5 heures d'agitation. Le modèle cinétique pseudo-second ordre convient parfaitement avec un bon coefficient de corrélation. Le pH influe considérablement sur l'adsorption du plomb sur cette argile.

II.3.4. Elimination du plomb par adsorption sur les oxydes métalliques

Les oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse ou de silicium sont des composés d'altération de minéraux primaires, au même titre que les argiles. Au cours de l'altération, ces éléments sont libérés sous forme soluble ou complexée alors que certains ions conservent leur solubilité, d'autres évoluent plus ou moins rapidement vers des formes insolubles (Duchaufour, 1995).

Les oxydes représentent l'étape ultime de l'évolution des sols. Ils peuvent se former directement à partir de minéraux primaires silicatés ou par hydrolyse et désilicification de minéraux argileux (minéraux silicatés secondaires), tels que smectites ou kaolinite (Sposito, 1984). Sauf cas particuliers, les oxydes n'existent pas en tant qu'entité individuelle dans les sols mais sont associés à des argiles et/ou de la matière organique. Ils sont généralement présents en faibles quantités dans les sols (O-10%) mais peuvent s'accumuler (sols oxyhydriques et volcaniques par exemple).

Les oxydes métalliques sont formés d'un assemblage compact d'ions oxygène ou hydroxyle qui contiennent dans leurs cavités octaédriques des ions métalliques. Les hydroxydes ont une structure similaire mais avec des ions hydroxyles OH. Enfin, les oxyhydroxydes ont une position intermédiaire entre ces composés. Le terme sesquioxyde de fer ou d'aluminium rassemble l'ensemble de ces formes. Les sesquioxydes sont hydroxylés dans les sols et les groupements hydroxyles de surface sont plus réactifs que les groupements hydroxyles de constitution (Dubus, 1997).

Dans la littérature anglo-saxonne, le mot 'oxides' est pris dans un sens générique et recouvre des oxydes sensu stricto (par exemple, Fe_2O_3), des oxyhydroxydes (par exemple, la goethite αFeOOH) ou des hydroxydes (par exemple, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) (Dubus, 1997).

II.3.4.1. Elimination du plomb par adsorption sur les oxydes d'aluminium

II.3.4.1.1. Caractéristiques des oxydes d'aluminium

- Alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ce matériau présente de bonnes propriétés d'adsorption. Selon sa préparation, il renferme un certain nombre de molécules d'eau liées, et s'hydrate très facilement au contact de l'air, ce qui implique que son activation doit être ménagée (la meilleure température se situant

autour de 200 °C). Le produit obtenu présente une surface spécifique de 150 à 300 m²/g avec une porosité de 30 à 40% sous forme de mésopores de 3nm de diamètre. On distingue (Mahuzier, 1986) :

- Les alumines "basiques" qui adsorbent pratiquement toutes les molécules et ceci d'autant mieux que leur polarité est plus prononcée (à l'exception des hydrocarbures saturés aliphatiques).
- Les alumines " neutres et acides" dont les activités sont diminuées par lavage avec des solutions d'acides tels que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Elles permettent la fixation des substances à caractère acide, mais le traitement par certains de ces acides leur confère parfois des propriétés d'échangeuses d'anions.

- **Alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Coulson et al, 1979).

On distingue deux groupes d'alumines activées:

- Les alumines basse-température : $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($0 < n < 6$) obtenues par déshydratation à des températures qui n'excèdent pas 600 °C (groupe γ)
- Les alumines haute-température : Al_2O_3 pratiquement anhydres obtenues par déshydratation à des températures entre 900 et 1000 °C (groupe δ).

Les alumines basse-température sont caractérisées par des réseaux cubiques d'oxygène alors que les alumines haute-température sont caractérisées par des réseaux hexagonaux. Les alumines basse-température sont d'un grand intérêt à cause de leur usage possible comme catalyseurs et aussi comme adsorbants pour les technologies de traitement des eaux.

II.3.4.1.2. Résultats des travaux antérieurs

L'adsorption des cations métalliques à l'interface solide-solution permet de prévoir le sort de ces cations dans l'environnement. Les interactions de divers cations inorganiques, spécialement les métaux toxiques comme (Pb^{+2} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Sr^{+2} , Co^{+2}) avec les oxydes métalliques ont été aussi étudiées (Kasprzyk-Hordern, 2004). L'alumine est utilisée principalement comme adsorbant des composés ioniques. Grâce à sa surface spécifique assez importante et l'affinité avec divers anions inorganiques, l'alumine activée est recommandée pour l'élimination de plusieurs composés inorganiques de l'eau. D'autres composés inorganiques comme le baryum, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, les nitrates, l'argent et le radium peuvent être adsorbés sur l'alumine (Kasprzyk-Hordern, 2004).

Naeem et al (2009), ont testé l'élimination du plomb de l'eau par la technique d'adsorption à l'aide de l'alumine (Al_2O_3). Le traitement variait en fonction du pH, de la température, du temps de contact ainsi que de la dose de l'adsorbat et de la teneur initiale du Pb (figure 10). Le temps d'équilibre atteint était court (environ 30 minutes). Les résultats d'adsorption suivis l'équation de Freundlich et mettent en évidence que l'alumine est efficace pour l'élimination du plomb.

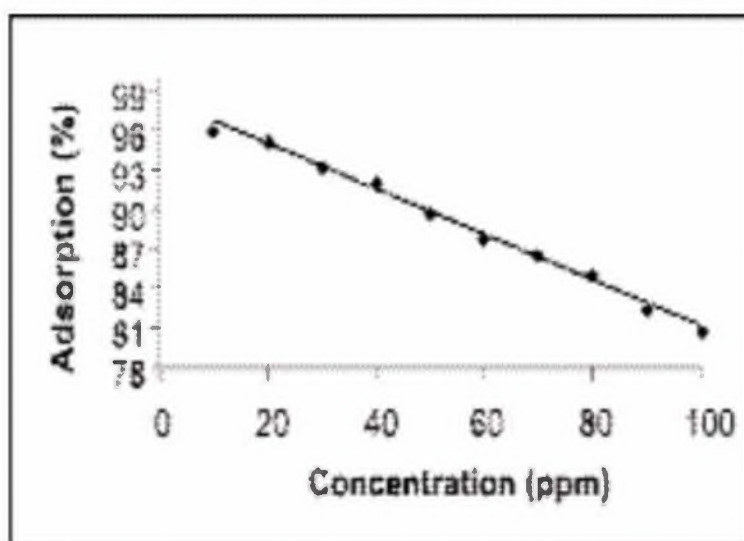


Figure 10 : Effet de la teneur initiale du Pb par adsorption sur α - Al_2O_3 (Naeem et al, 2009).

Ying Wang et al (2014), ont utilisé la diatomite modifiée par utilisation de l'hydroxyde d'aluminium dans le but d'éliminer le plomb des eaux polluées. Selon les résultats obtenus, l'efficacité de l'adsorption d'ions plomb sur la diatomite a augmenté, passant de 12,06 % à 61,36 %, indiquant qu'Al-diatomite était efficace pour éliminer le plomb. L'adsorption du Pb (II) sur Al-diatomite était une adsorption chimique. L'adsorbant de surface était hétérogène. Les données à l'équilibre étaient bien adaptées à l'isotherme de Freundlich. Par conséquent, Al-diatomite peut avoir un bon potentiel d'application dans le traitement des eaux polluées par le plomb.

Leswif (2010) a montré que l'adsorption de métaux lourds et de fluorure sur un support nanoparticules a été étudié. Les expériences ont été effectuées par lot à température ambiante, à pH variés (2 à 10) et à différentes concentrations initiales allant de 20 à 200 mg/L pour le chrome et le plomb, et de 10 à 100 mg/L pour le fluorure avec 0,05 g d'oxyde de métal nanoparticules. Les études cinétiques ont été étudiées afin de déterminer le temps d'atteindre l'équilibre et le taux d'adsorption des métaux lourds et le fluorure. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson isothermes.

Lors des travaux publiés par Thavamani et Rajkumar (2013), la rétention de Cr(VI), Ni(II), Pb(II) et du Cu(II) sur l'alumine activée a été effectuée par des essais en batch en solutions synthétiques. Plusieurs paramètres ont été étudiés, la concentration du métal, la dose d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact. Le pourcentage d'adsorption augmente avec la modification du pH du milieu de l'acide vers le neutre (figure 11). Ils ont noté une augmentation du rendement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et une diminution avec l'augmentation de la concentration initiale de l'ion métallique (figure 11). Les résultats obtenus s'adaptent bien aux modèles de Langmuir et de Freundlich avec des coefficients de corrélation satisfaisants.

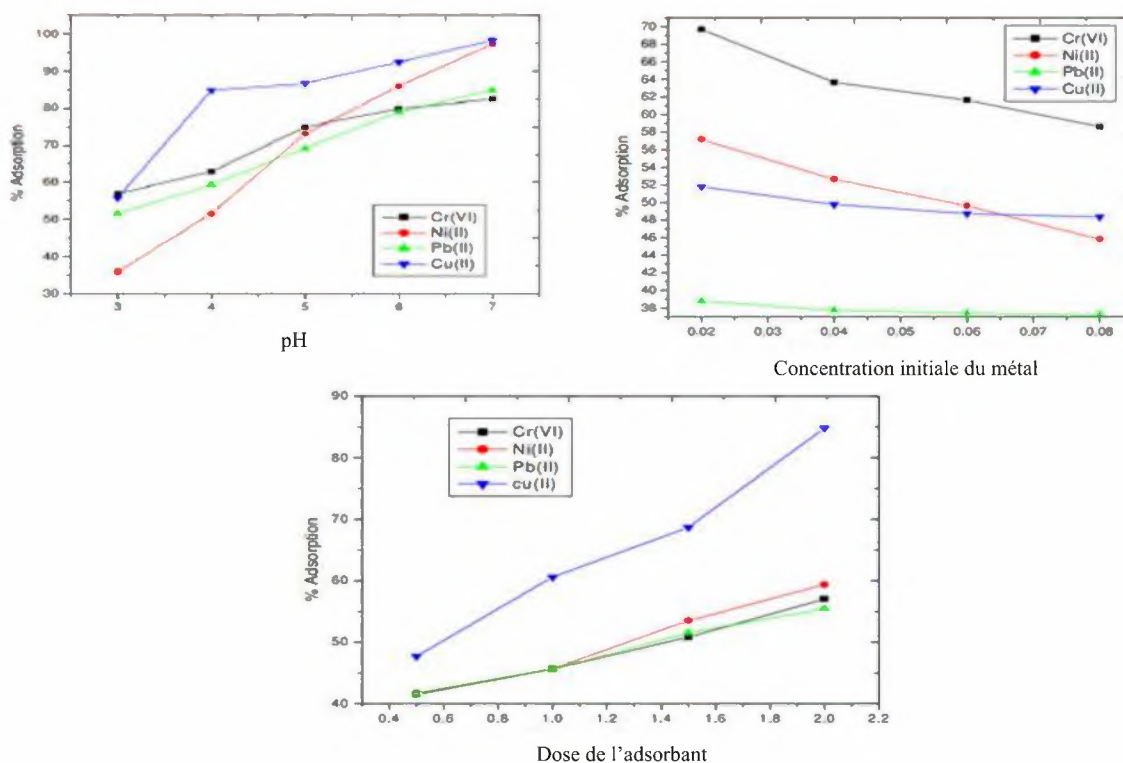


Figure 11 : Effet de pH, de la dose de l'alumine activée et de la teneur initiale du métal sur l'efficacité du traitement (Thavamani et Rajkumar, 2013).

II.3.4.2. Elimination du plomb par adsorption sur la goethite

II.3.4.2 .1. Caractéristiques de la goethite

La goethite est l'hydroxyde de fer le plus stable (Calvet, 2003). Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact et, à la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type OH^- . Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et, notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques. La goethite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations Fe^{3+} situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de Lewis qui peuvent donc se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également un site OH^- (Flogeac, 2004).

La goethite peut être synthétisée de manière reproductible dans le laboratoire en peu de temps. Les goethites synthétiques ont été largement étudiées et appliquées pour l'élimination des métaux lourds, impuretés métalliques à partir de solutions industrielles (Grossl, 1997), les

radionucléides provenant des centrales nucléaires de réacteurs (Giammaret Hering, 2001), et pour le traitement des eaux municipales (Benjamin et al, 1996).

II.3.4.2.2. Résultats des travaux antérieurs

Mohapatra et al (2010) ont étudié l'efficacité d'adsorption du Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} et du Co^{+2} par utilisation de la goethite. L'élimination du Pb^{+2} a été réalisée pour une solution de 100 mg de plomb par litre avec 2 g/l de l'adsorbant à pH 5 pendant 1 heure de contact. Ces essais ont montré que le temps d'une heure est suffisant pour atteindre l'équilibre et le rendement d'élimination de Pb^{+2} varie entre 80 et 90 %. La capacité maximale d'adsorption de Langmuir a été estimée à 120,48 mg/g. Le pourcentage d'élimination du plomb augmente en faisant varier le pH de traitement entre 2 et 5,25.

Kooner (1993) a étudié l'adsorption du plomb, du zinc et du cuivre sur la goethite en s'intéressant à l'effet du pH, la teneur initiale du métal, la surface spécifique de la goethite (α -FeO-OH) et la force ionique. L'augmentation de la surface spécifique de la goethite a un effet significatif sur l'élimination du plomb. A pH élevé (> 6), les rendements semblent très intéressants (figure 12). Les meilleurs rendements sont obtenus pour la faible teneur en plomb (2 mg/l) que pour la plus forte teneur (5 mg/l).

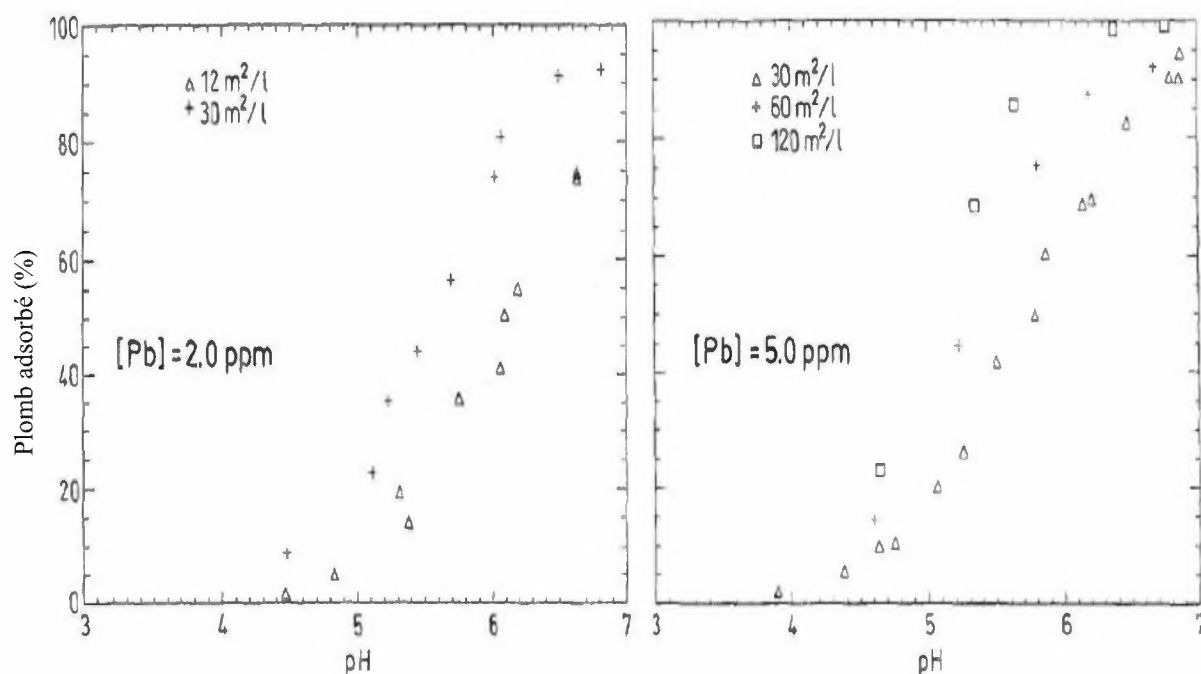


Figure 12: Adsorption du plomb sur la goethite. Effet de la surface spécifique, force ionique = 0,1 M de NaNO_3 (Kooner, 1993).

De même selon les travaux de Balistrieri et Murray (1982), les essais préliminaires ont montré que le temps d'équilibre est atteint après 2,5 heures et le rendement d'élimination du plomb augmente avec l'augmentation du pH (de 4 à 6) et diminue avec l'élévation de la teneur en plomb (entre $8,5 \cdot 10^{-6}$ M et $2,7 \cdot 10^{-5}$ M).

Selon Abdel-Samad et Watson (1998), l'adsorption du plomb sur la goethite est très efficace aux alentours du pH égal à 6 et devient maximale à pH égal à 7,5. Les espèces de plomb à la surface de la goethite ont été associés au complexe $\equiv\text{FeOPb}^+$.

Forbes et Posner (1976) ont trouvé que l'ordre d'adsorption des cations des métaux lourds sur la goethite est : $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$.

II.4. Conclusion

D'après ce que nous avons présenté dans ce chapitre, il est porté à notre connaissance que l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques.

Différentes modélisations ont été développées et couramment utilisées dans le domaine de traitement des eaux, comme les modèles cinétique et les isothermes d'adsorption telle que le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Enfin on a présenté les résultats de quelques travaux de recherches réalisés dans le cadre de l'élimination du plomb sur la bentonite, le kaolin, les oxydes d'aluminium et la goethite. Ceci afin de mettre en évidence l'efficacité de ces adsorbants pour l'élimination du plomb des solutions aqueuses.

Deuxième partie :
Partie expérimentale

Chapitre 1 :
Matériel et méthodes

I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la procédure expérimentale suivie pour la préparation des solutions synthétiques du plomb ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution. Nous exposerons les caractéristiques des adsorbants utilisés pour les essais d'adsorption. Nous décrirons également la méthode de dosage du plomb et de mesure des paramètres physico-chimiques des eaux naturelles. Le déroulement des essais d'adsorption sera également exposé.

I.2. Solution mère de Plomb

Nous avons préparé une solution 1000 mg Pb^{2+} / litre d'eau distillée. Nous avons fait dissoudre 2,3 g de perchlorate de plomb ($Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$) dans l'eau distillée pour avoir 1 litre de cette solution.

I.3. Solutions mères des éléments minéraux (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+)

Afin d'étudier l'effet de la présence des éléments minéraux sur l'efficacité du traitement nous avons préparé les solutions mères suivantes dans l'eau distillée :

- Solution à 1000 mg Ca^{2+} /litre : par dissolution du sel $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$
- Solution à 1000 mg Mg^{2+} /litre : par dissolution du sel $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$
- Solution à 1000 mg Na^+ /litre : par dissolution du sel $NaCl$

I.4. Milieux de dilution

Pour la préparation des solutions synthétiques de plomb et pour la préparation des réactifs, nous avons utilisé une eau distillée caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu S/cm$.

Afin d'étudier l'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité de l'élimination du plomb, nous avons choisi une eau minérale commercialisée de Guedila (située à Djamourah – wilaya de Biskra). Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Guedila.

Paramètre	Eau de Guedila
pH	7,34
Conductivité (ms/cm)	0,52
TAC(°F)	16
TH (F°)	54
Ca ⁺² (mg/l)	78
Mg ²⁺ (mg/l)	83
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	77
Cl(mg/l)	55,8
NO ₃ ⁻ (mg/l)	2,12
Na ⁺ (mg/l)	23
K ⁺ (mg/l)	3,1
Pb ²⁺ (mg/l)	0,0

I.5. Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau

I.5.1. Dosage du plomb

Pour le dosage des ions plomb, nous avons opté pour la méthode potentiométrique. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable et facile à utiliser.

Le dosage du plomb dans les échantillons d'eau a été réalisé en utilisant une électrode combinée pour le dosage des ions Pb²⁺ (CONSORT, ISE 30B). Cette électrode a été branchée à un pH mètre (CONSORT p800) afin de mesurer le potentiel de l'échantillon (figure 13).

**Figure 13** : Appareillage utilisé pour le dosage du plomb dans les échantillons d'eau.

Pour mesurer la teneur de plomb dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations en plomb allant de 0,0008 à 20 mg/l. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant 2 ml de la solution ISA au mélange (50 ml de la solution méthanol-formaldéhyde + 50 ml de l'échantillon d'eau).

- La solution méthanol-formaldéhyde est préparée en ajoutant 3 gouttes de formaldéhyde 37 % à 1000 ml de méthanol (cette solution est utilisée pour faire diminuer la solubilité et retarder l'oxydation de la membrane de l'électrode combinée).
- La solution ISA est préparée en utilisant le sel NaClO_4 , H_2O pour avoir une solution 5M. Cette solution permet d'éliminer les interférences comme : Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} fortes concentrations en Fe^{2+} et Cd^{2+} .

Nous mesurons le potentiel en commençant par la plus faible concentration et en agitant à vitesse constante. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 14 apparaît un exemple de courbe d'étalonnage obtenue, les données correspondantes sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du plomb.

Pb (mg/l)	0,0008	0,008	0,02	0,08	0,5	1	2	8	10	20
Lecture (mV)	-141	-114	-104	-89	-68	-66	-60	-48	-43	-36

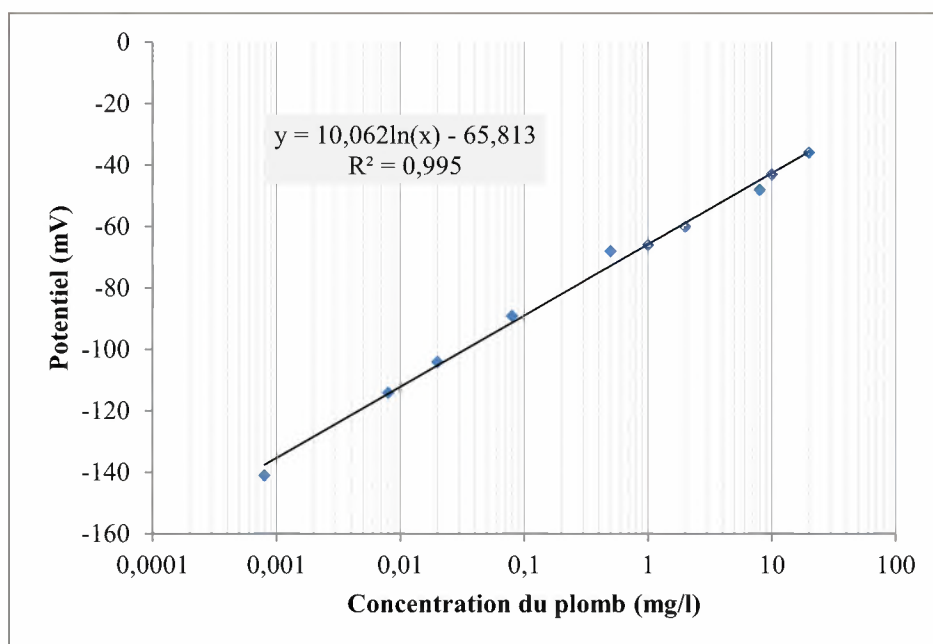


Figure 14 : Courbe d'étalonnage de la mesure des ions Pb^{2+} .

Selon cet exemple la droite obtenue a alors pour équation, en utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés :

$$P = 10,062 \ln (C) - 65,813$$

Le coefficient de corrélation est $R^2 = 0,995$, où (C) est la concentration en plomb ; (P) est le potentiel.

Pour déterminer la teneur en plomb de l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue en plomb. L'établissement de la courbe d'étalonnage doit être répété avant chaque série d'essais.

I.5.2. Mesure du pH

Pour la mesure du pH des échantillons d'eau, nous avons utilisé un pH-mètre de laboratoire WTW (inolab pH 7310p) muni d'une électrode de pH combinée (WTW-pH-Electrode Sen Tix 41) qui nous indique la valeur du pH de la solution ainsi que sa température (figure 15).



Figure 15 : pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des échantillons d'eau.

I.5.3. Mesure de la conductivité

Nous avons utilisé un conductimètre électrique de type LF90 WTW. La conductivité est exprimée en Siemens/cm ou en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

I.5.4. Mesure de la dureté totale

A un pH de 10 et en présence de l'indicateur au noir ériochrom T (NET), le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique ou EDTA forme avec les ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} des complexes stables (Rodier, 2009).

I.5.5. Mesure du TAC

L'alcalinité totale d'une eau correspond à sa concentration en ions bicarbonate HCO_3^- carbonate CO_3^{2-} et hydroxyde OH^- .

La méthode de dosage du TAC est basée sur le principe de neutralisation par l'acide sulfurique (N/50) en présence de méthylorange (Tardat- Henry et Beaudry, 1984).

I.5.6. Dosage des sulfates

On a dosé la teneur en sulfates dans les échantillons d'eau par colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde 520 nm en présence du chlorure de baryum (catalogue de l'appareil).

I.5.7. Dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-

Pour le dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- , nous avons utilisé la méthode potentiométrique (notice d'utilisation de chaque électrode).

Pour chaque élément, le dosage a été effectué grâce à une électrode spécifique combinée (tableau 10). L'électrode est branchée à un multi paramètre CONSORT C933. Pour mesurer la teneur de l'élément dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations variables en cet élément. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant à 100 ml de l'échantillon 2 ml de la solution stabilisante (ISA).

Tableau 10 : Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-

Elément	Modèle de L'électrode (CONSORT)	Gamme de linéarité	Code de la solution ISA	Gamme des solutions étalons
Ca^{2+}	ISE23B	0,2 – 40000 (ppm)	ISA23	10 - 300 (mg/l)
Cl^-	ISE24B	1,8 – 35500 (ppm)	ISA24	50 - 1000 (mg/l)
NO_3^-	ISE31B	0,5 – 62000 (ppm)	ISA31	2 - 40 (mg/l)

Nous mesurons le potentiel de chaque solution étalon. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage (potentiel = f (concentrations de l'élément)) en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 16 apparait la courbe d'étalonnage obtenue pour chaque élément.

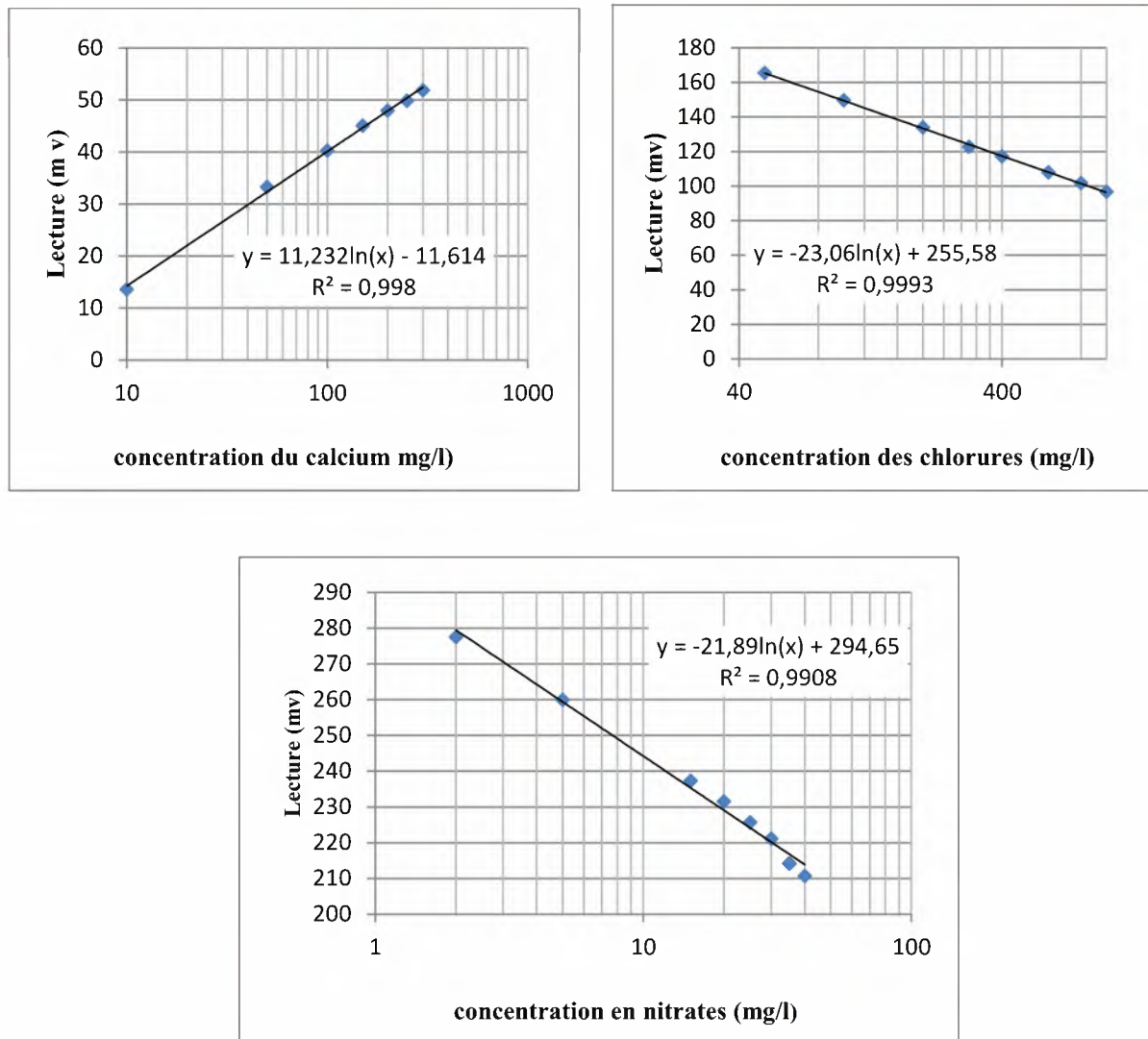


Figure 16 : Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-).

En utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, chaque droite obtenue a alors pour équation : $Y = a \ln(X) + b$

Où Y : lecture (mV)

(X) : la concentration de l'élément.

Pour déterminer la teneur de l'élément dans l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue de l'élément.

I.5.8. Détermination de la teneur de magnésium

Après avoir déterminé la dureté totale TH et la teneur en calcium (Ca^{2+}), la concentration des ions magnésium est donnée par différence : $[\text{Mg}^{2+}] = \text{TH} - [\text{Ca}^{2+}]$.

I.5.9 Dosage du sodium et du potassium

Les ions sodium et potassium sont dosés par photométrie de flamme (JENWAY clinical PFP7).

- Afin d'effectuer le dosage du sodium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 1000 mg de Na^+ /l, préparée par dissolution de NaCl dans l'eau distillée.
- Afin d'effectuer le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 100 mg de K^+ /l, préparée par dissolution de KCl dans l'eau distillée.

La teneur de Na^+ ou de K^+ dans l'échantillon est déterminée après avoir obtenu l'équation de la courbe d'étalonnage pour chaque élément (catalogue de l'appareil). Sur la figure 17 on représente un exemple de courbe d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium respectivement.

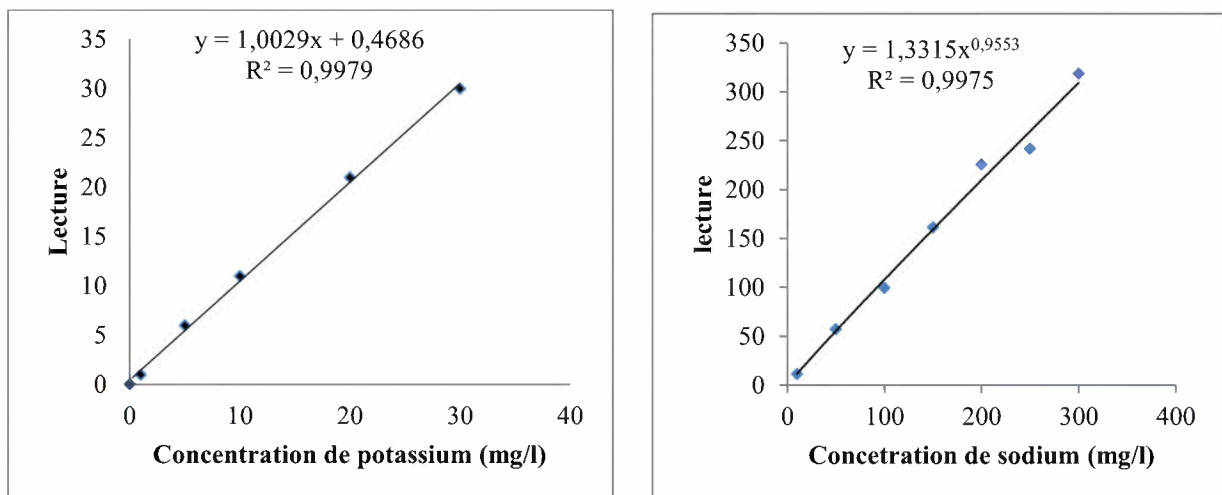


Figure 17 : Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium.

I.6. Essais d'adsorption

I.6.1. Caractéristiques des adsorbants utilisés

Pour la réalisation des essais d'élimination du plomb, nous avons utilisé séparément six adsorbants, étant la bentonite de Maghnia, la bentonite de Mostaganem, le kaolin, l'alumine, l'alumine activée et la goethite.

➤ Bentonite de Maghnia et de Mostaganem

- La bentonite de Maghnia est une argile riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. Elle provient du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche et de surface spécifique égale à 80 m²/g.
- La bentonite de Mostaganem provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). C'est une bentonite calcique, de couleur grise et de surface spécifique inférieure à celle de la bentonite de Maghnia et elle est égale à 65 m²/g.

Les caractéristiques des deux bentonites sont déterminées par le laboratoire de l'unité de l'ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux) et sont résumées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites de Maghnia et de Mostaganem (ENOF, 2005).

Bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (még/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5
Mostaganem	65	9,1	43,6	4,2	25,2	6,0

➤ Kaolin

Le kaolin (Al₂Si₂(OH)₄) : c'est un produit Aldrich de surface spécifique 19,8 m²/g.

➤ **Alumine**

Oxyde d'aluminium. Produit Aldrich Al_2O_3 α -phase

Granulométrie : 100 mesh

Surface spécifique : $36,5 \text{ m}^2/\text{g}$

(21-20 mesh \Leftrightarrow 0,3 à 0,5 mm)

➤ **Alumine activée :**

Faiblement acide

Produit Aldrich pH = 0,6

Granulométrie : 150 mesh

Porosité : 58 \AA°

Surface spécifique : $155 \text{ m}^2/\text{g}$

➤ **Goethite**

La goethite utilisée est un produit FLUKA. C'est un hydroxyde de fer de formule chimique FeHO_2 et de surface spécifique $20,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.6.2 Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais en réacteur statique sur des agitateurs magnétiques. Par mise en contact d'un litre d'une solution synthétique du plomb avec une dose constante de l'adsorbant. Chaque échantillon prélevé est filtré sous vide à l'aide d'une membrane à $0,45 \mu\text{m}$ de porosité (figure 18). La teneur résiduelle en plomb est ensuite déterminée par potentiomètre. Le rendement d'élimination du plomb **R (%)** est défini par :

$$\mathbf{R\% = ((C_0 - C) / C_0) * 100}$$

C_0 : concentration initiale du plomb en solution.

C : concentration résiduelle du plomb en solution.

Pour la réalisation des essais d'élimination du plomb par adsorption sur chaque adsorbant, différents paramètres réactionnels ont été étudiés, la cinétique de rétention du plomb par l'adsorbant, la teneur initiale du plomb (de 1 à 20 mg/l), la dose de l'adsorbant (de $0,1$ à 2 g/l) et le pH du traitement (de 4 à 9).

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de plomb par utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N) durant l'essai d'adsorption.



a) Agitation



b) Filtration sous vide

Figure 18 : Etapes des essais d'adsorption.

I.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale suivie au cours de notre étude.

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques de plomb en eau distillée, les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines que nous avons utilisées pour les essais d'adsorption, les méthodes de dosages et l'adsorbant utilisé.

Nous avons également décrit les différentes étapes des essais d'adsorption.

Chapitre 2 :
Résultats des essais d'élimination du
plomb par les argiles

II.1. Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du plomb en solutions synthétiques d'eau distillée et d'une eau minéralisée (Eau de Guedila- Biskra) par utilisation des argiles (bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem et le Kaolin) comme adsorbants.

Différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la cinétique d'adsorption, la dose de chaque adsorbant, l'effet de la teneur initiale en Pb^{2+} et le pH de traitement.

Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison entre l'efficacité d'élimination du plomb par chaque adsorbant testé.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Cinétique de l'adsorption

Le suivi de la cinétique d'adsorption du Pb a pu être réalisé en traitant une solution synthétique à 10 mg/l de Pb en présence de 0,2 g de l'adsorbant. Nous avons effectué des prélèvements pendant la période allant de 2 minutes à 6 heures d'agitation.

Les résultats obtenus (figure 19 et 20) ont montré que dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants, le rendement d'élimination du plomb augmente jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps le rendement diminue. Ceci indique qu'il y a eu un relargage de l'ion adsorbé (désorption). La désorption remarquée pourrait être corrélable au déplacement de l'équilibre d'adsorption et à la nature des réactions adsorbat-adsorbant.

La diminution du rendement d'élimination au-delà du temps d'équilibre peut être expliquée par la saturation des sites d'adsorption des matériaux adsorbants.

Pour chaque adsorbant testé, le temps d'équilibre varie d'un milieu de dilution à un autre. Les rendements d'élimination augmentent avec l'augmentation de la conductivité du milieu :

➤ *Pour la bentonite de Maghnia :*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 18 min.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 25 min.

➤ *Pour la bentonite de Mostaganem:*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 18 min.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 20 min.

➤ *Pour le Kaolin :*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 18 min.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 25 min.

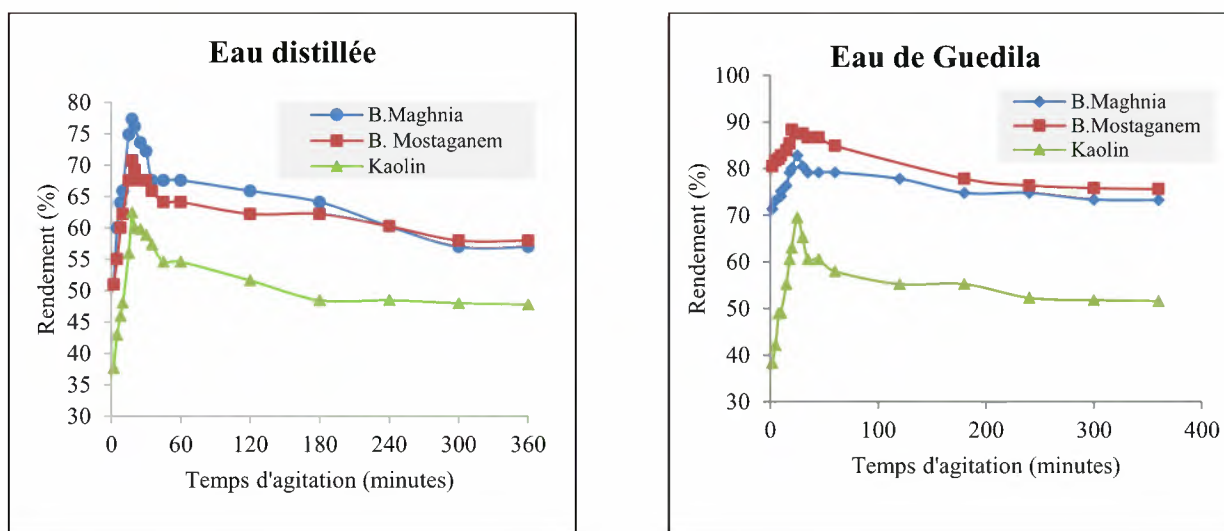


Figure 19 : Evolution du rendement d'élimination du Pb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Pour chaque adsorbant, au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination du plomb augmente avec l'augmentation de la minéralisation du milieu. Ainsi la teneur résiduelle dans le milieu le plus minéralisé (eau Guedila) est moins faible que celle obtenue en eau distillée (figure 20 et tableau 12). De plus l'ordre d'efficacité des argiles (R(%)) varie selon le milieu de dilution comme suit :

En eau distillée : R(%) B. Maghnia > R(%) B. Mostaganem > R(%) Kaolin.

En eau de Guedila : R(%) B. Mostaganem > R(%) B. Maghnia > R(%) Kaolin.

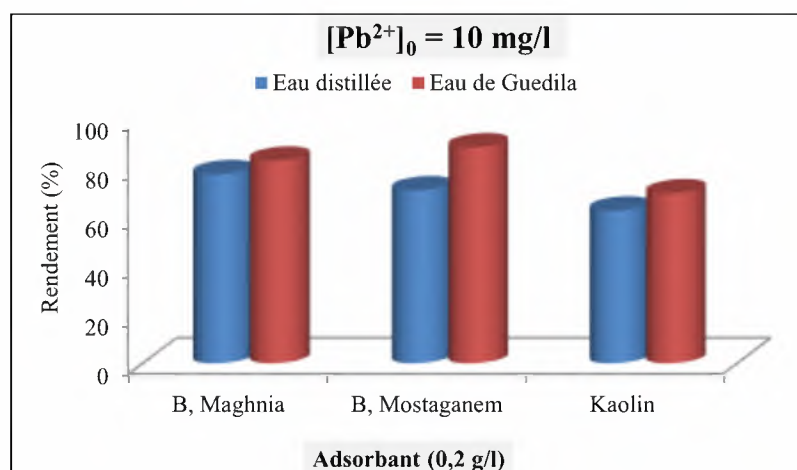


Figure 20 : Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption du plomb obtenus pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.

Tableau 12 : Résultats optima de la cinétique d'adsorption du Pb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Adsorbant	Eau	Concentration du Pb à l'équilibre (mg/l)	Temps d'équilibre (min)	Rendement (%)
B. Maghnia	Eau distillée	2,27	18	77,30
	Eau de Guedila	1,72	25	82,80
B. Mostaganem	Eau distillée	2,93	18	70,70
	Eau de Guedila	1,17	20	88,30
Kaolin	Eau distillée	3,75	18	62,50
	Eau de Guedila	3,05	25	69,50

II.2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption et les étapes de contrôle de la vitesse de réaction, deux modèles cinétiques les plus utilisés ont été étudiés dans notre travail :

A. Modèle pseudo-premier ordre

Comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique, ce modèle s'exprime selon la forme suivante (Ho et al, 2000):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les valeurs de k_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe qui représente $\log (q_e - q_t)$ par rapport à t (figure 21), et sont regroupées dans le tableau 13 avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

Au vu de ces résultats, nous avons pu remarquer qu'il n'y a pas une concordance entre les quantités calculées q_e et les quantités expérimentales malgré les valeurs élevées de R^2 . Ainsi, on peut confirmer le faible ajustement de l'équation de pseudo-premier ordre aux données expérimentales dans les deux milieux de dilution.

B. Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle s'exprime comme suit (Ho et Mc Kay, 1998) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques pour ce modèle (k_2 , q_e) ont été déterminés par traçage de la courbe t/q en fonction du temps. Les courbes d'ajustement sont représentées dans la figure 22 et les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 13. Contrairement au modèle précédent de pseudo-premier ordre, l'exploitation des données cinétiques dans l'équation pseudo-second ordre a montré l'existence d'une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation R^2 élevé.

L'analyse de ces données a montré que la cinétique d'adsorption du plomb sur les trois argiles peut suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre car, les valeurs de la quantité de sorption expérimentale sont très proches des valeurs calculées. Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être aussi une chimisorption (Ho et al, 2005 ; Qi Zhou, 2012).

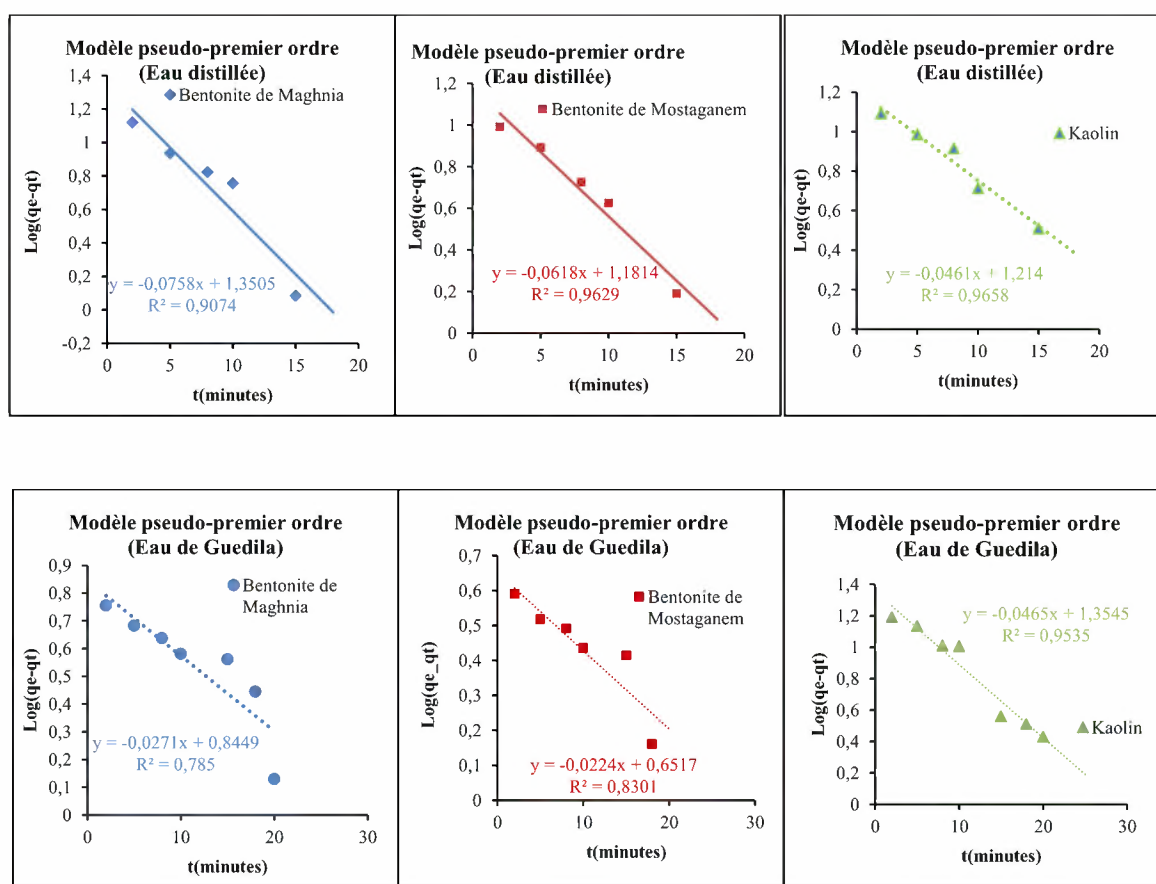


Figure 21 : Modèle Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

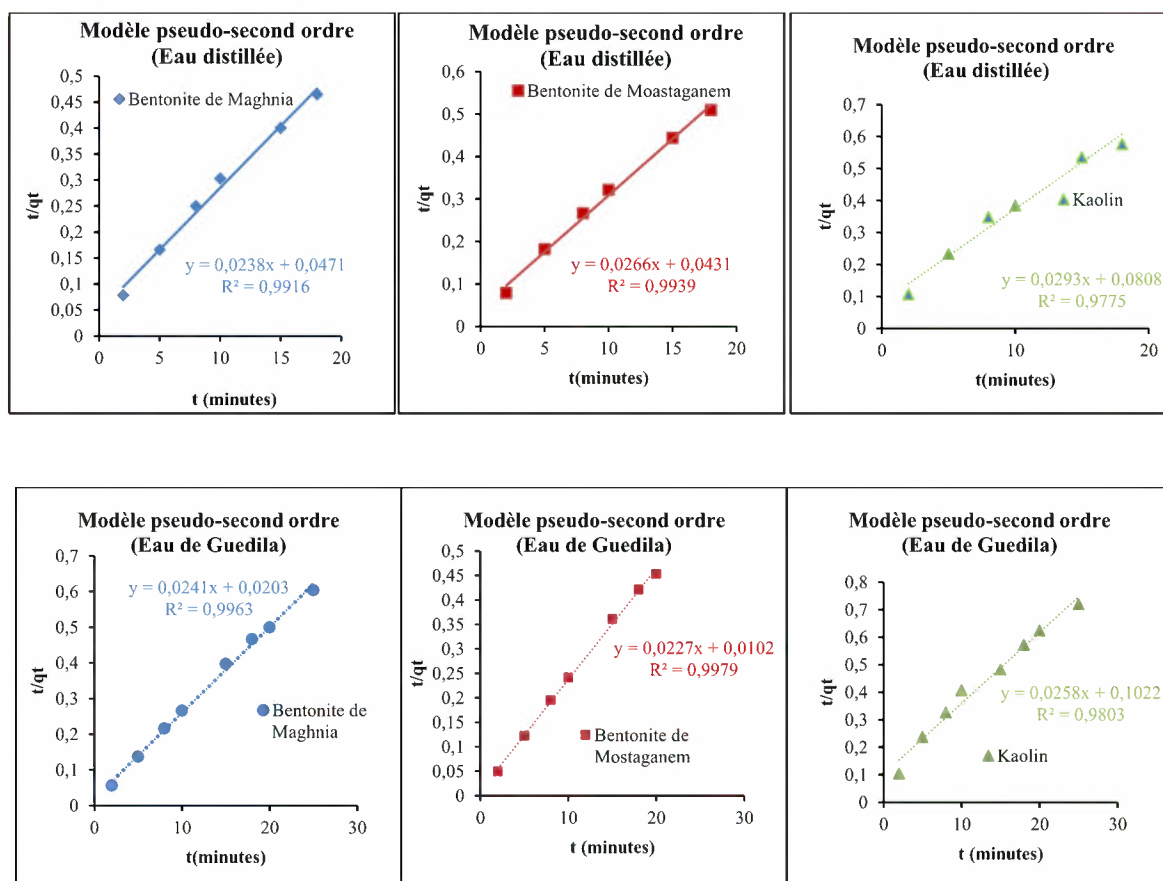


Figure 22 : Modèle Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Tableau 13 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du plomb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Milieu de dilution	Adsorbant	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre			Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
			K_1 (l/min)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	K_2 (g/min. mg)	R^2
Eau distillée	B.Maghnia	38,65	0,175	22,41	0,9074	42,02	0,0120	0,9916
	B.Moastaganem	35,35	0,142	15,18	0,9629	37,59	0,0164	0,9939
	Kaolin	31,25	0,106	16,37	0,9658	34,13	0,0106	0,9775
Eau de Guedila	B.Maghnia	41,4	0,062	7	0,785	41,49	0,0286	0,9963
	B.Moastaganem	44,15	0,052	4,48	0,8301	44,05	0,0505	0,9979
	Kaolin	34,75	0,107	22,62	0,9535	38,76	0,0065	0,9803

Selon les travaux de Dib et Boufatit (2009), l'utilisation d'une bentonite de Mostaganem (Algérie) (1 g/l) a montré une augmentation du rendement de l'élimination du plomb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) pour une période d'agitation allant de 5 à 20 minutes. Au-delà de 20 minutes il diminue jusqu'à ce qu'il atteigne son équilibre à 90 minutes et atteint 86,34 %.

D'autre part, Hamane et Bendjama (2007), ont montrées que la cinétique d'adsorption du plomb sur une bentonite de Maghnia atteint son équilibre après 40 minutes d'agitation. Ce résultat a été obtenu en traitant des solutions contenant 100, 200 et 300 mg/l de plomb respectivement avec 1g/l de l'argile. Le modèle cinétique pseudo premier ordre s'appliquait parfaitement aux données expérimentales obtenues.

Tobbi et al (2011) ont confirmé que le modèle cinétique pseudo-second ordre s'applique parfaitement aux résultats obtenus par utilisation d'une bentonite sodique de Maghnia.

Mishra et Patel (2009) ont constaté que le modèle cinétique pseudo second ordre marche avec les données expérimentales avec un coefficient de corrélation qui dépasse 0,996. Ceci en traitant une solution synthétique contenant initialement 50 mg/l de plomb et en présence de 10 g/l d'une bentonite obtenue du laboratoire Merck avec une surface spécifique de 62,69 m²/g.

Selon Du et al (2011), l'utilisation d'une bentonite-Na et de la kaolinite pour l'élimination de 10 mg/l de Pb en présence de 0,2 g/l de l'adsorbant permet d'atteindre l'équilibre à 5 heures d'agitation et le modèle cinétique pseudo-second ordre convient parfaitement avec un bon coefficient de corrélation.

D'après les travaux d'Unuabonah et al (2008), le temps d'équilibre est de 20 minutes et il est indépendant de la teneur initiale en Pb (300, 500 et 1000 mg/l) en présence de 15 g/l de la kaolinite brute provenant d'Ubulu-Ukwu (Nigeria). Une bonne linéarité est obtenue pour le modèle cinétique pseudo-second ordre ce qui mène à mettre l'hypothèse qu'il peut se produire des réactions chimiques (échange d'ions) en parallèle avec l'adsorption sur la kaolinite.

Pour l'élimination de 500 mg/l de Pb en présence de 25 g/l de de la kaolinite brute et modifiée avec 25 % (p/p) de sulfate d'aluminium, le temps d'équilibre a été atteint après 20 minutes d'agitation. Avec une capacité de 4 mg/g et de 19 mg /g pour le kaolin modifié (Jiang et al, 2009).

Chouchane et al (2015) ont trouvé que la cinétique d'adsorption du plomb (30 mg/l) sur le kaolin (1 g/l) montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 14 minutes. A pH égal à 4,8. Chouchane et al (2015), ont constaté que la régression pour les deux modèles cinétiques est supérieure à 90 %, par contre les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont minimales pour le modèle de Lagergen. De ce fait, ils ont pu conclure que la cinétique d'adsorption du plomb par le kaolin est du pseudo-second ordre.

II.2.1.2. Modèle de la diffusion intraparticule (Weber et Morris)

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de plomb lors de son adsorption sur chaque argile et vérifier l'existence de la diffusion intra particule au cours du processus d'adsorption, nous avons utilisé l'équation suivante (Weber and Morris, 1962):

$$qt = k_{int} t^{1/2} + ci$$

Lorsque la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire.

L'application du modèle de Weber et Morris montré que la courbe d'ajustement selon ce modèle ne passe pas par l'origine (figures 23 et 24), ce qui indique que la diffusion intraparticule n'est pas la seule phase qui détermine la cinétique de sorption de plomb. Il est important de noter également qu'il y aurait d'autres mécanismes qui peuvent être impliqués dans le processus de sorption (Emam et al, 2016).

Nous pouvons distinguer à travers nos résultats que la double linéarité obtenue sur la courbe $qt=f(t^{0.5})$ indique que la cinétique de sorption de Pb^{2+} s'effectue en deux étapes différentes.

Dans un premier temps, la diffusion du film externe est à travers la couche limite de la surface extérieure de l'argile. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intraparticule est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle est connue comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et Shi, 2015).

Selon Nandi et al (2009), ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption.

Nous pouvons constater selon les paramètres du modèle de la diffusion intraparticule illustrés dans le tableau 14 que les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion lors de la première étape sont moins élevées que celles de la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la deuxième phase de la cinétique (tableau 14).

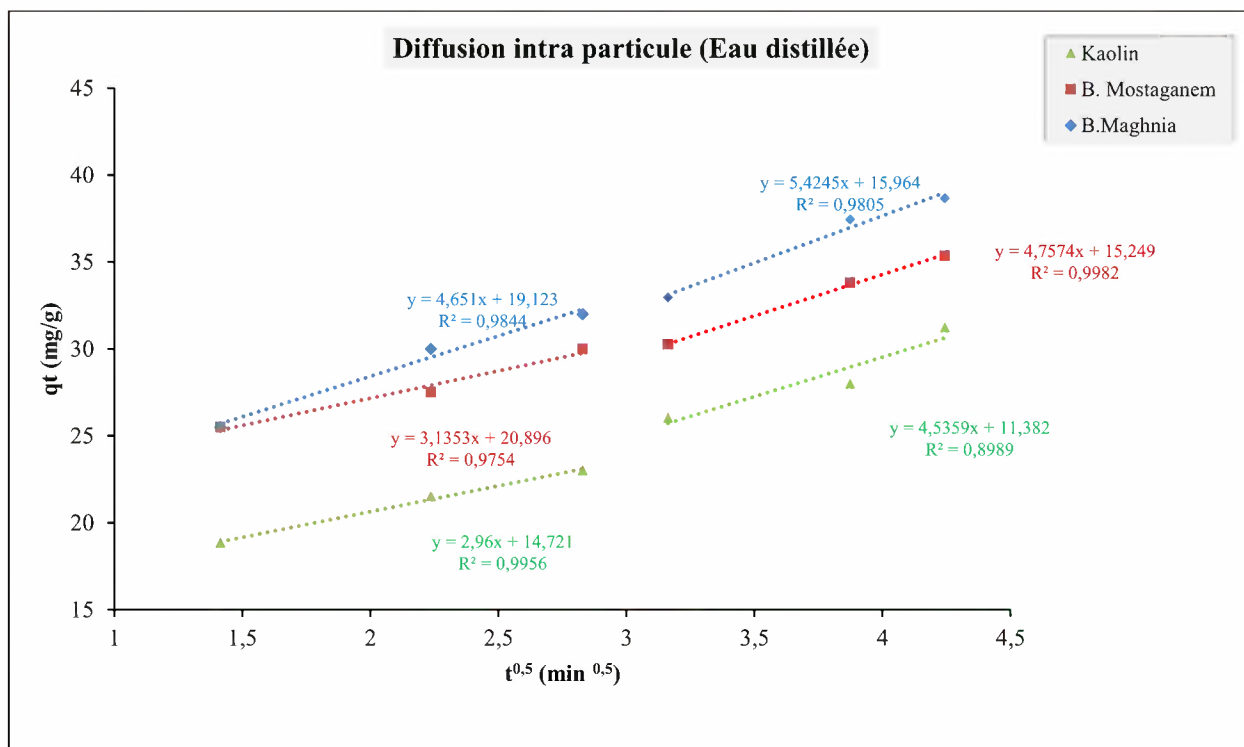


Figure 23 : Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau distillée ($[Pb^{2+}]_0 = 10$ mg/l, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

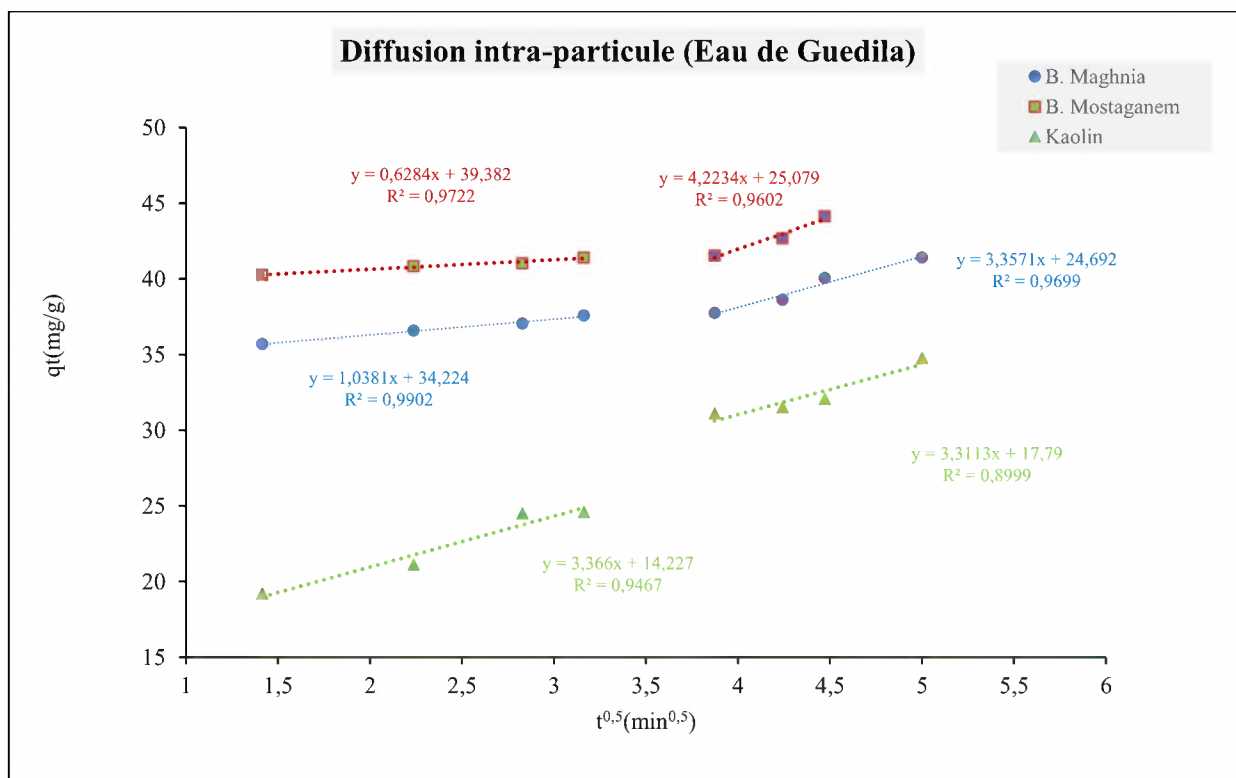


Figure 24 : Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10$ mg/l, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Tableau 14 : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de Pb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution
 ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Milieu de dilution	Adsorbant	Étape	K_{int} (mg /g/min ^{1/2})	Ci (mg/g)	R ²
Eau distillée	B. Maghnia	1 ^{ère} étape	4,651	19,123	0,9844
		2 ^{ème} étape	5,4245	15,964	0,9805
	B. Mostaganem	1 ^{ère} étape	3,1353	20,896	0,9754
		2 ^{ème} étape	4,7574	15,249	0,9982
	Kaolin	1 ^{ère} étape	2,96	14,721	0,9956
		2 ^{ème} étape	4,5359	11,382	0,8989
Eau de Guedila	B. Maghnia	1 ^{ère} étape	1,0381	34,224	0,9902
		2 ^{ème} étape	3,3571	24,692	0,9699
	B. Mostaganem	1 ^{ère} étape	0,6284	39,382	0,9722
		2 ^{ème} étape	4,2234	25,079	0,9602
	Kaolin	1 ^{ère} étape	3,366	14,227	0,9467
		2 ^{ème} étape	3,3113	17,79	0,8999

II.2.2. Effet de la teneur initiale de plomb

Afin de tester l'effet de la teneur initiale de plomb sur l'efficacité du procédé, nous avons réalisé ces essais en faisant varier la teneur initiale en plomb de 1 à 100 mg/l, en présence d'une dose de 0,2 g/l d'adsorbant.

Au vu des résultats obtenus, on peut constater que les courbes de la figure 25 représentent la même allure. On peut constater que la bentonite de Maghnia reste légèrement efficace en eau distillée que les autres argiles. Par contre en eau de Guedila, c'est la bentonite de Mostaganem qui a donné de meilleurs rendements de rétention du plomb.

L'augmentation de la teneur initiale en plomb est accompagnée d'une diminution considérable du rendement d'élimination du plomb.

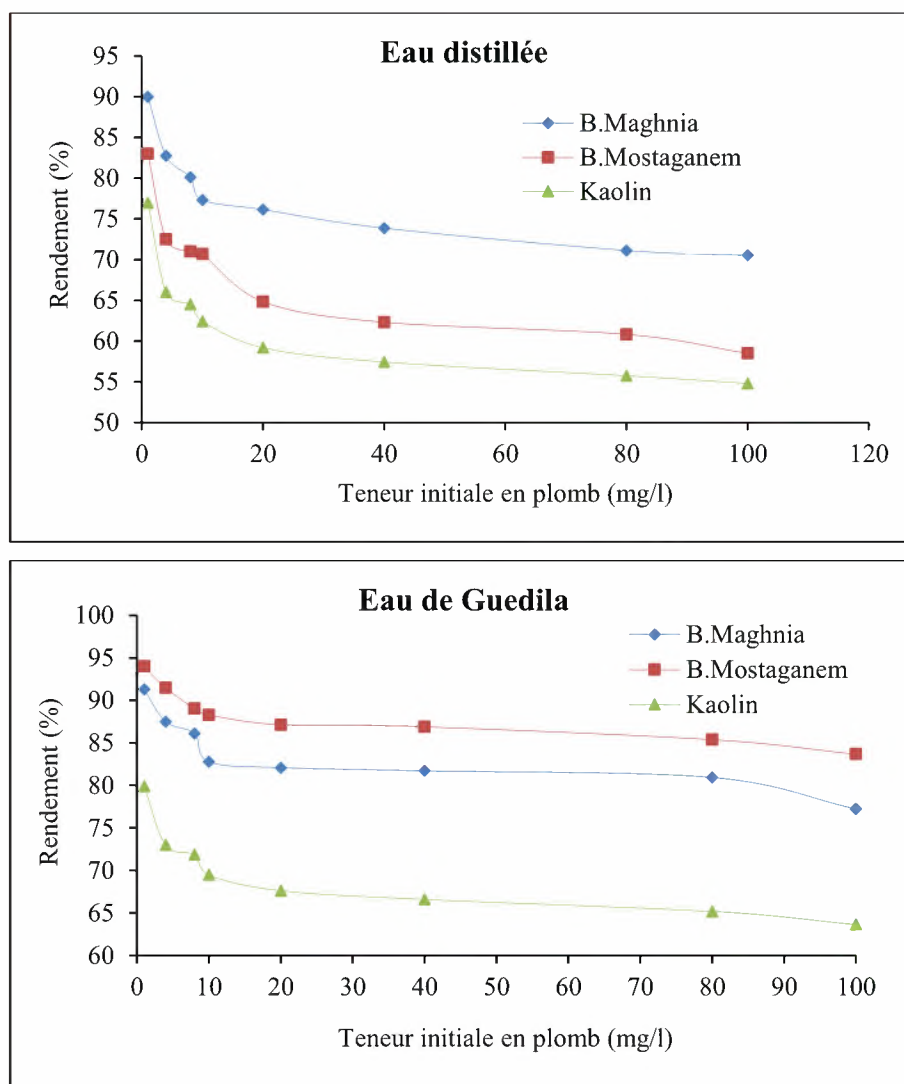


Figure 25 : Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb dans les deux milieux de dilution (dose de l'argile = 0,2 g/l).

Comme le montre la figure 26, les teneurs résiduelles obtenus dans tous les cas d'essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité ce qui mène à dire que le traitement nécessite une dose plus élevée que 0,2 g/l de l'adsorbant pour le traitement des eaux contenant initialement une teneur en plomb dans la gamme 1 à 100 mg/l.

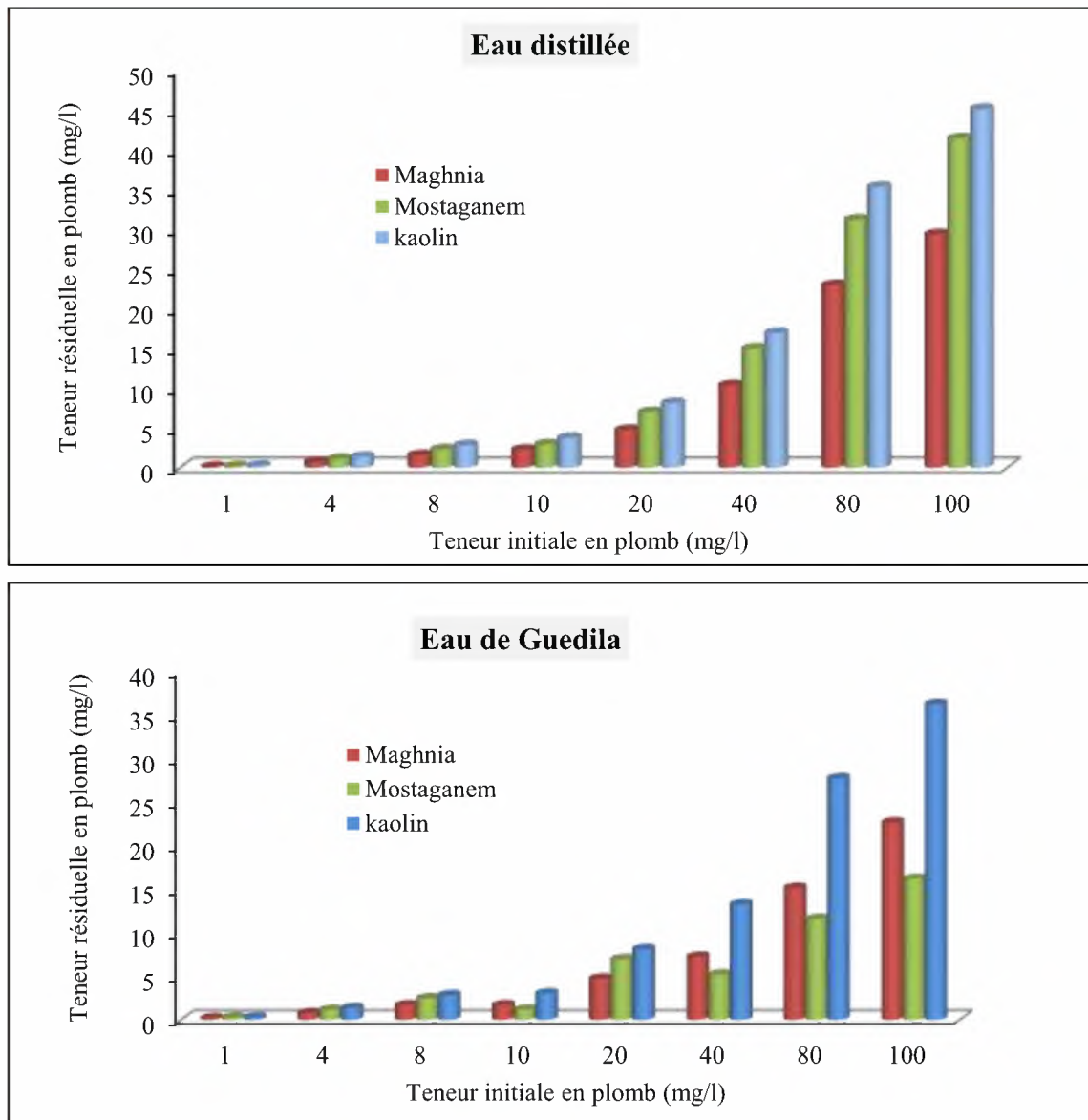


Figure 26 : Variation de la teneur résiduelle en plomb après traitement par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution (Dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Le même résultat a été obtenu par différents chercheurs :

Dib et Boufatit (2009) ont constaté que le pourcentage d'élimination du plomb, par adsorption sur la bentonite de Mostaganem, diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en plomb et devient pratiquement constant quand la concentration initiale dépasse 60 mg de Pb^{2+}/l . A faible concentration, le métal possède un grand nombre de site d'adsorption disponibles. Par contre, quand la teneur initiale de l'ion métallique augmente, la compétition pour les sites d'adsorption devient importante et ces dernières deviennent saturées.

De même, les essais d'élimination du plomb par adsorption sur la bentonite de Maghnia ont montré une diminution du rendement pour des teneurs initiales en plomb variant de 100 à 300 mg/l. et une dose fixe de bentonite (0,1 g/l) à pH 5 (Hamane et Bendjama, 2007).

Shahwan et al. (2005) ont constaté que pour une gamme de concentration initiale en Pb allant de 1 à 10000 mg/l le rendement diminue nettement de 100 % à moins de 25 % en utilisant 10g/l de kaolinite et des solutions synthétiques de $Pb(NO_3)_2$ dissout dans l'eau distillée.

Selon Unuabonah et al. (2008), une diminution du rendement de l'élimination du Pb est accompagnée avec l'augmentation de la teneur initiale en Pb (150, 300 et 400 mg/l) vue la diminution de nombre de sites actifs à la surface de kaolin brut ou modifié par l'alcool de polyvinyle.

Jiang et al (2009) ont testé la variation de la teneur initiale en Pb entre 50 et 750 mg/l en présence de 0,2 g/l de kaolin brut, le rendement d'élimination du plomb augmente lentement et devient presque stable au-delà de 250 mg/l vue la saturation des sites d'adsorption de la kaolinite.

L'application du procédé d'élimination du plomb par le kaolin (1 g/l) de Guelma (Algérie) sur des solutions synthétiques à différentes concentrations (10 à 100 mg/l) et à pH = 4 a montré que l'adsorption des ions plomb considérés par le kaolin en solution est plus importante pour des solutions initiales de faibles concentrations. En effet la plus grande valeur du rendement est obtenue à partir d'une solution initiale de concentration 10 mg/l (96,3 %) (Chouchane et al, 2015).

II.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons étudié, dans les deux milieux de dilution (eau distillée et eau de Guedila), l'effet de la dose des argiles, en faisant varier la dose de chaque adsorbant de 0,1 à 2 g/l et en présence de 10 mg/l de plomb

Le temps d'agitation a été fixé selon le temps d'équilibre obtenu lors des essais de la cinétique pour chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant. Les résultats obtenus et présentés dans la figure 27 montrent que plus la dose de l'adsorbant augmente on observe une augmentation du rendement dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants. Une légère amélioration voire une stabilité du rendement semble se produire à partir d'une dose de 1 g/l de chaque adsorbant.

Les rendements d'élimination du plomb dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants sont très proches et dépassent les 90 % à partir d'une dose de 1 g/l pour chaque adsorbant.

Toutefois, la teneur résiduelle en plomb reste supérieure à la norme de potabilité (0,01 mg/l) même en utilisant 2 g/l de l'adsorbant pour traiter une eau contenant 10 mg/l de plomb (figure 28)

Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de la cinétique d'adsorption, l'efficacité des adsorbants varie dans l'ordre suivant : $R(\%) \text{ eau distillée} < R(\%) \text{ eau de Guedila}$.

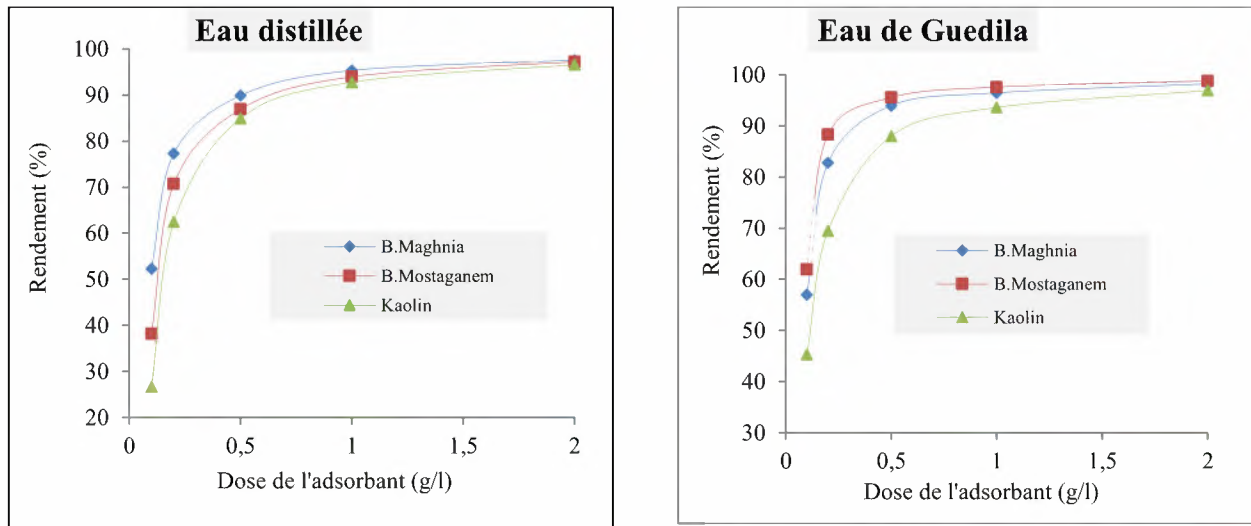


Figure 27 : Evolution des rendements d'élimination de plomb (10 mg/l) en fonction des doses des argiles dans les deux milieux de dilution.

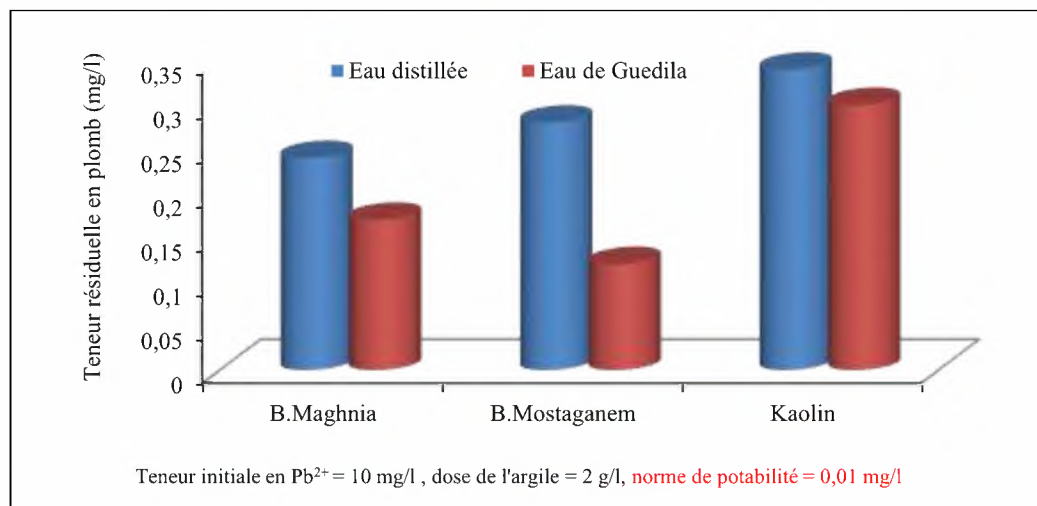


Figure 28 : Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenues dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; dose de l'adsorbant = 2 g/l).

L'étude de l'efficacité de l'élimination du plomb par adsorption sur les argiles à l'état brut en fonction de la dose de l'adsorbant (0,2 à 2 g/l) a montré une augmentation des pourcentages d'élimination du plomb avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Ceci a été expliqué par l'augmentation des sites négatives à la surface de l'argile et une diminution du potentiel électrostatique à proximité de la surface du solide ce qui favorise l'interaction sortant-soluté (Unuabonah et al, 2008).

Selon Hamane et Bendjama (2007), Dib et Boufatit (2009) et Mohammed Azizi et al. (2013), les résultats de l'étude de l'effet de la dose de bentonites provenant de l'Algérie ont montré qu'avec l'augmentation de la dose de l'argile plus de surface est disponible. Ainsi, le nombre de site d'adsorption augmente.

II.2.4. Isothermes d'adsorption

II.2.4.1. Etablissement de l'isotherme d'adsorption

Si une masse m exprimée en gramme de solide est en contact avec un volume V (ml) d'une solution de concentration initiale C_i et si C_e est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide exprimée en mg/g est donnée par la relation suivante :

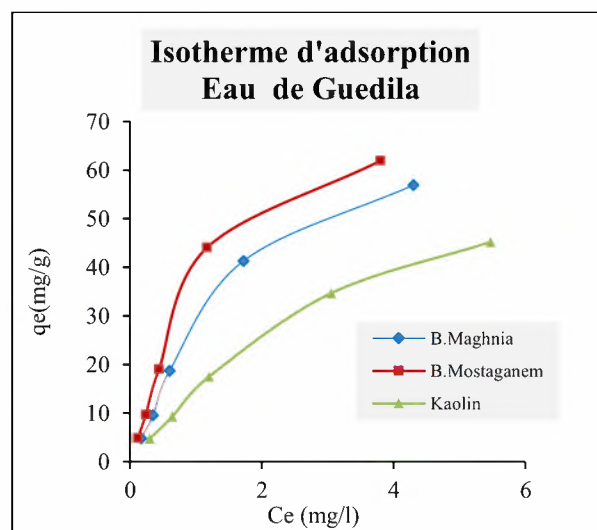
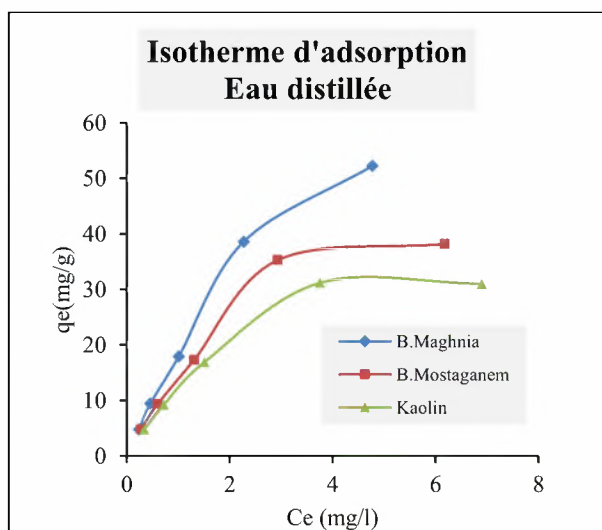
$$Q_e = x/m = (C_i - C_e) V/m$$

Les données des isothermes d'adsorption des trois argiles sont regroupées dans le tableau 15. Selon les courbes représentées sur la figure 29, on peut constater que l'isotherme d'adsorption est de type I caractéristique d'une adsorption de type mono moléculaire. Elle indique que la surface essentiellement composée de micropore, qu'une fois remplie d'adsorbat a peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire.

Nous constatons également que l'isotherme de la bentonite de Maghnia est située au-dessus de l'isotherme relative aux autres argiles dans le cas de l'eau distillée. Par contre en eau de Guedila le cas est obtenu en utilisant la bentonite de Mostaganem. Cela doit être mis en relation avec le fait que le plomb a une énergie d'adsorption plus importante avec la bentonite de Maghnia en eau distillée et avec la bentonite de Mostaganem en eau plus minéralisée (Eau de Guedila).

Tableau 15 : Données de calcul des isothermes expérimentales d'adsorption du plomb sur chaque argile et dans chaque milieu de dilution ($[Pb]_0 = 10 \text{ mg/l}$).

	m (g/l)	B.Maghnia		B. Mostaganem		Kaolin	
		Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
Eau distillée	0,1	4,77	52,30	6,18	38,20	6,90	31,00
	0,2	2,27	38,65	2,93	35,35	3,75	31,25
	0,5	1,01	17,98	1,31	17,38	1,51	16,98
	1	0,46	9,54	0,6	9,40	0,72	9,28
	2	0,24	4,88	0,28	4,86	0,34	4,83
Eau de Guedila	m (g/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
	0,1	3,30	67,00	2,24	77,60	6,47	35,30
	0,2	1,72	41,40	1,17	44,15	3,05	34,75
	0,5	0,60	18,80	0,44	19,12	1,20	17,60
	1	0,35	9,65	0,24	9,76	0,64	9,36
2	0,17	4,92	0,12	4,94	0,30	4,85	

**Figure 29** : Isotherme d'adsorption du plomb sur les argiles dans les deux milieux de dilution et pour chaque adsorbant.

II.2.4.2. Application des modèles des isothermes d'adsorption

Nous avons utilisé les lois de Freundlich et de Langmuir pour exploiter les résultats obtenus. Cette exploitation est réalisée en considérant des doses variables de l'argile (0,1 à 2 g/l) et une teneur initiale en plomb égale à 10 mg/l. Ces lois sont exprimées par :

- Loi de Freundlich :

$$q = \frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

- Loi de Langmuir :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

C_e : Concentration de plomb à l'équilibre (mg/l)

$x = (C_0 - C_e)$: Quantité de plomb fixée (mg/l)

m : Masse d'adsorbant (g)

q_m : Capacité ultime d'adsorption (mg/g)

K, n, b : sont des constantes d'adsorption

Les figures 30 et 31 montrent la représentation de ces isothermes sous leurs formes linéarisées et le tableau 16 regroupe les paramètres de ces modèles :

- Loi de Freundlich :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

Selon Hamdaoui et Naffrechoux (2007), il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

Par ailleurs, Yadav et al. (2015) ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

- Loi de Langmuir :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \times \frac{1}{C_e}$$

Il faut noter que l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par un rapport R_L , c'est un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, ce qui est définie comme (Hall et al, 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat.

La valeur de R_L indique la nature de l'adsorption. Elle peut être : défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

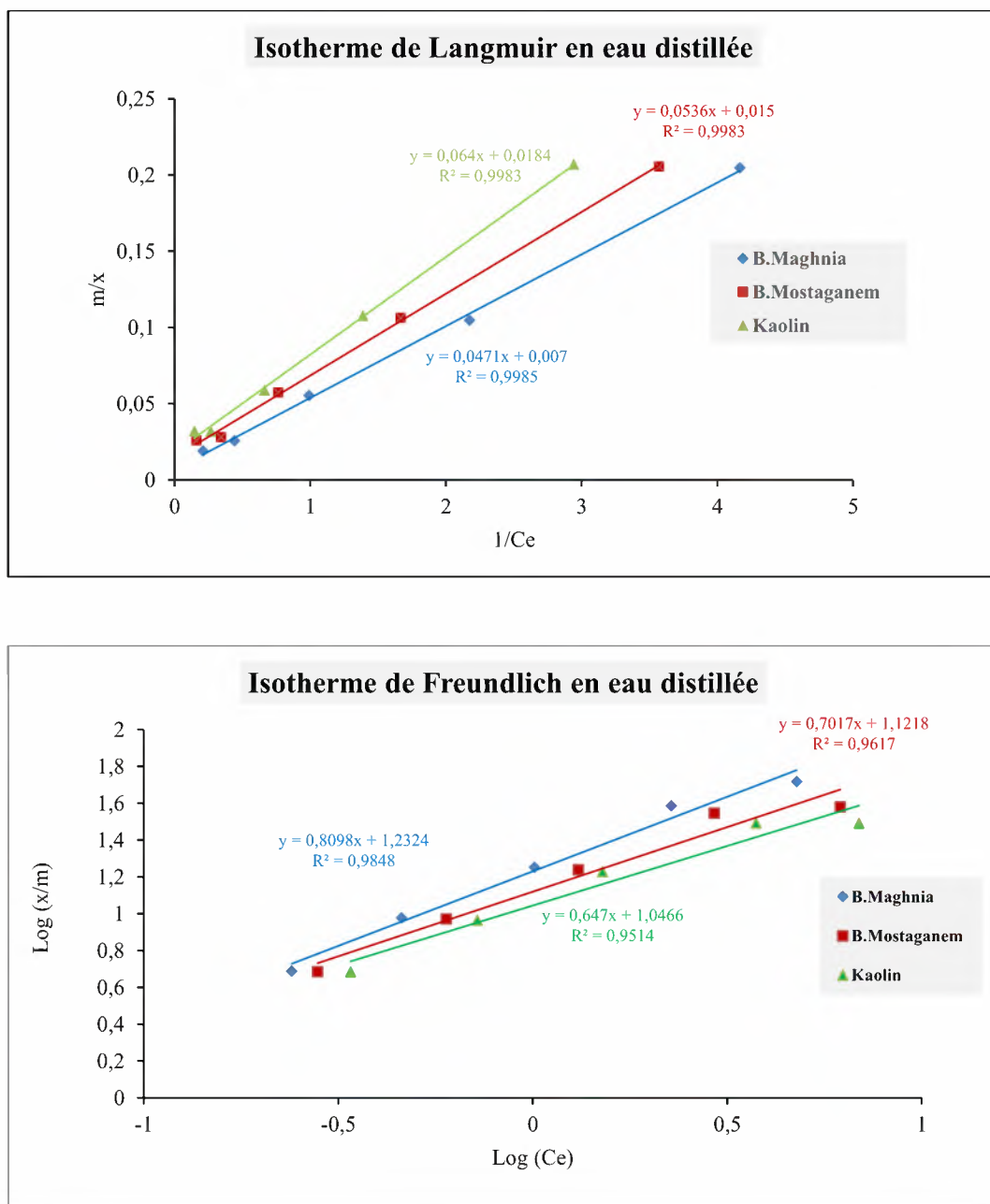


Figure 30 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée.

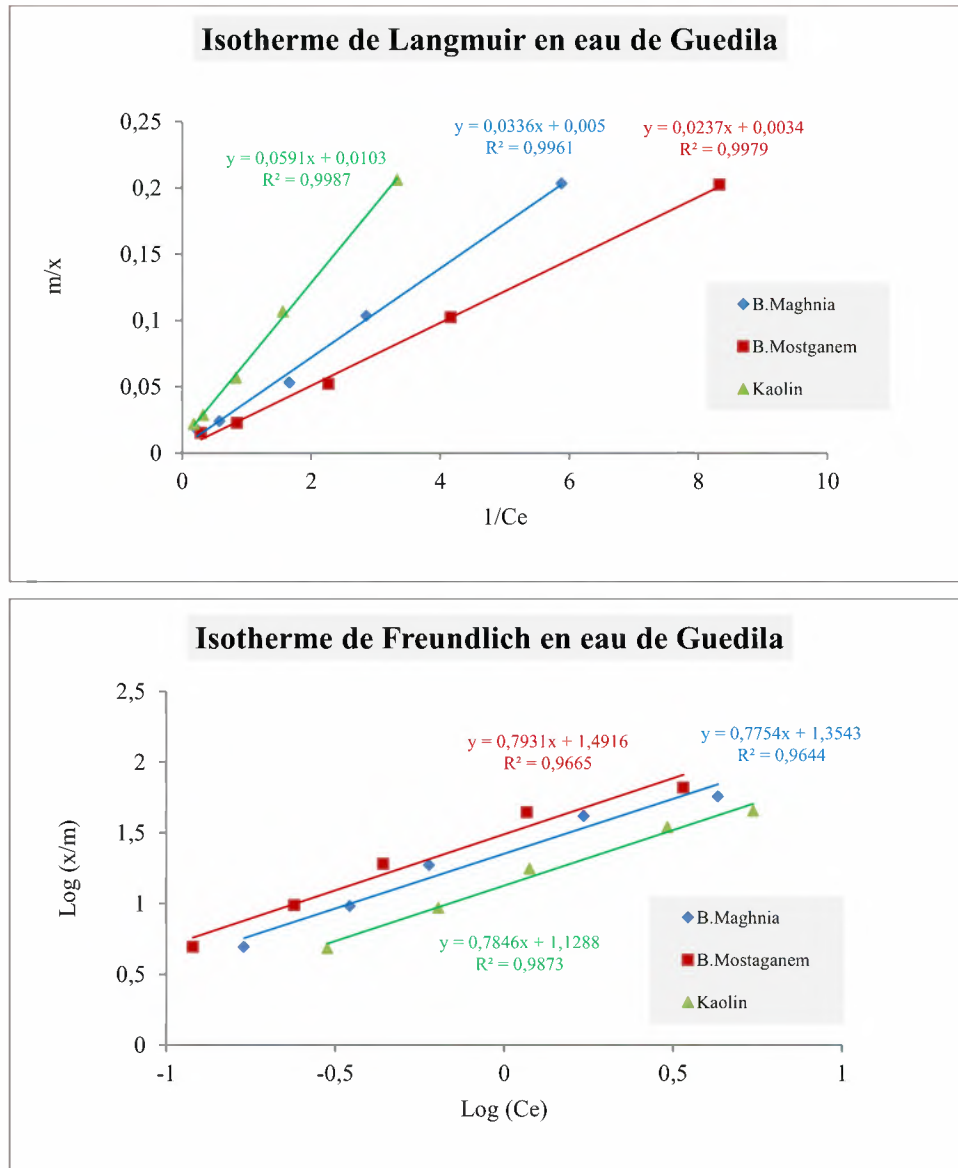


Figure 31 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau de Guedila.

Tableau 16 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans les deux milieux de dilution.

Adsorbant	Milieu de dilution	Freundlich			Langmuir			
		n	K	R ²	q _m (mg/g)	b (l/mg)	R _L	R ²
B.Maghnia	Eau distillée	1,23	17,08	0,9848	142,86	0,15	0,40	0,9985
	Eau de Guedila	1,28	22,61	0,9644	200	0,15	0,40	0,9961
B.Mostaganem	Eau distillée	1,42	13,24	0,9617	66,67	0,28	0,26	0,9983
	Eau de Guedila	1,26	31,02	0,9665	294,12	0,14	0,42	0,9979
Kaolin	Eau distillée	0,42	11,13	0,9514	54,35	0,29	0,26	0,9983
	Eau de Guedila	1,27	13,45	0,9873	97,09	0,17	0,37	0,9987

Les deux figures 30 et 31 illustrent une bonne linéarité des lois de Freundlich et de Langmuir, ce qui a permis de vérifier que ces deux modèles sont applicables et que les rendements d'élimination du plomb quel que soit le milieu de dilution varient dans le même sens avec les deux modèles. On a constaté également une meilleure adsorption dans le cas où le milieu de dilution est plus minéralisé (Eau de Guedila).

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. En plus, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (**R_L**) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de Freundlich (**n**) sont comprises entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption du plomb sur chaque argile testée est favorable (tableau 16).

L'adéquation des résultats d'adsorption du plomb sur les argiles ou modifié aux modèles de Langmuir et de Freundlich a été prouvée par différents chercheurs.

En testant une bentonite de Maghnia, Hamane et Bendjama (2007) ont trouvé que les valeurs de **q_m**, **b** et **R_L** sont 144,3 mg/g, 0,257 L/mg et 0,026 respectivement. Cette dernière valeur étant comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable du Pb(II) sur l'argile de Maghnia.

Mohammed-Azizi et al. (2012) affirment également que les modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats expérimentaux de l'élimination du Pb²⁺ sur une bentonite de Mostaganem activée avec **HCl** (0,05 M et 0,5 M). La capacité maximale d'adsorption de Langmuir était 9,6 mg/g et 3,13 mg/g respectivement.

L'utilisation d'une bentonite et d'une kaolinite algériennes par Iaddaden et al. (2016), a montré que q_m de Langmuir était de 1,437 mg/g et 50 mg/g respectivement à 25 °C.

D'autre part, Hefne et al. (2008), ont abouti à une valeur de q_m égale à 107 mg/g à 293 °K en utilisant une bentonite commerciale. L'utilisation d'une bentonite provenant de la Roumanie a permis d'aboutir à une capacité maximale de Langmuir égale à 17,42 mg/g (Fernandez-Nava, 2011).

Selon les travaux de Du et al. (2011), le modèle de Langmuir convient mieux aux résultats que le modèle de Freundlich lors de l'élimination du plomb par adsorption sur le kaolin. Ce même résultat a été confirmé par Jiang et al (2009), l'isotherme de Langmuir, convient mieux avec les résultats obtenus et les capacités sont 4,73 mg/g et 32,2 mg/g pour la kaolinite brute et modifiée en présence du sulfate d'aluminium respectivement.

Selon les résultats obtenus par Chouchane et al. (2015), le modèle de Langmuir est plus adapté à cette adsorption que celui de Freundlich. Ce constat est justifié d'une part par les valeurs des coefficients de régression qui sont meilleurs pour l'équation de Langmuir, ainsi que par les capacités maximales théoriques qui sont plus proches des quantités maximales expérimentales. Le kaolin utilisé provient de Djebel Edbagh de Guelma (Algérie) et présente une particularité intéressante car il est efficace à faibles concentrations (puisque $1/n < 1$).

D'après Emam et al. (2016), l'adsorption du plomb sur une kaolinite (obtenue de Oued Kalabsha, Egypt) brute et activée par utilisation du NaOH et KH_2PO_4 / H_2SO_4 est favorable. Ce résultat a été vérifié par le calcul de R_L de l'isotherme de Langmuir. Ce paramètre étant dans la gamme 0 à 1 indiquant une adsorption favorable du polluant en monocouches sur les surfaces homogène de la kaolinite.

II.2.5. Effet du pH

Nous avons étudié l'effet du pH de traitement, sur l'élimination du cation métallique dans des solutions synthétiques à 10 mg/l et en présence de 0,2 g/l de l'argile, dans la gamme allant de 4 à 9. Le pH des solutions a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Pour chaque adsorbant, les durées de l'essai ont été fixées suivant le temps d'équilibre obtenu lors de l'étude de la cinétique d'adsorption du plomb dans chaque milieu de dilution.

Sur la figure 32, nous présentons l'évolution des rendements d'élimination du plomb en présence et sans présence de l'argile à différents pH.

Nous pouvons constater une amélioration de l'adsorption du plomb chaque fois que le pH croît. Le rendement semble appréciable à pH égal à 9. Quel que soit le pH de traitement, le meilleur rendement est obtenu dans le milieu le plus minéralisé (eau de Guedila).

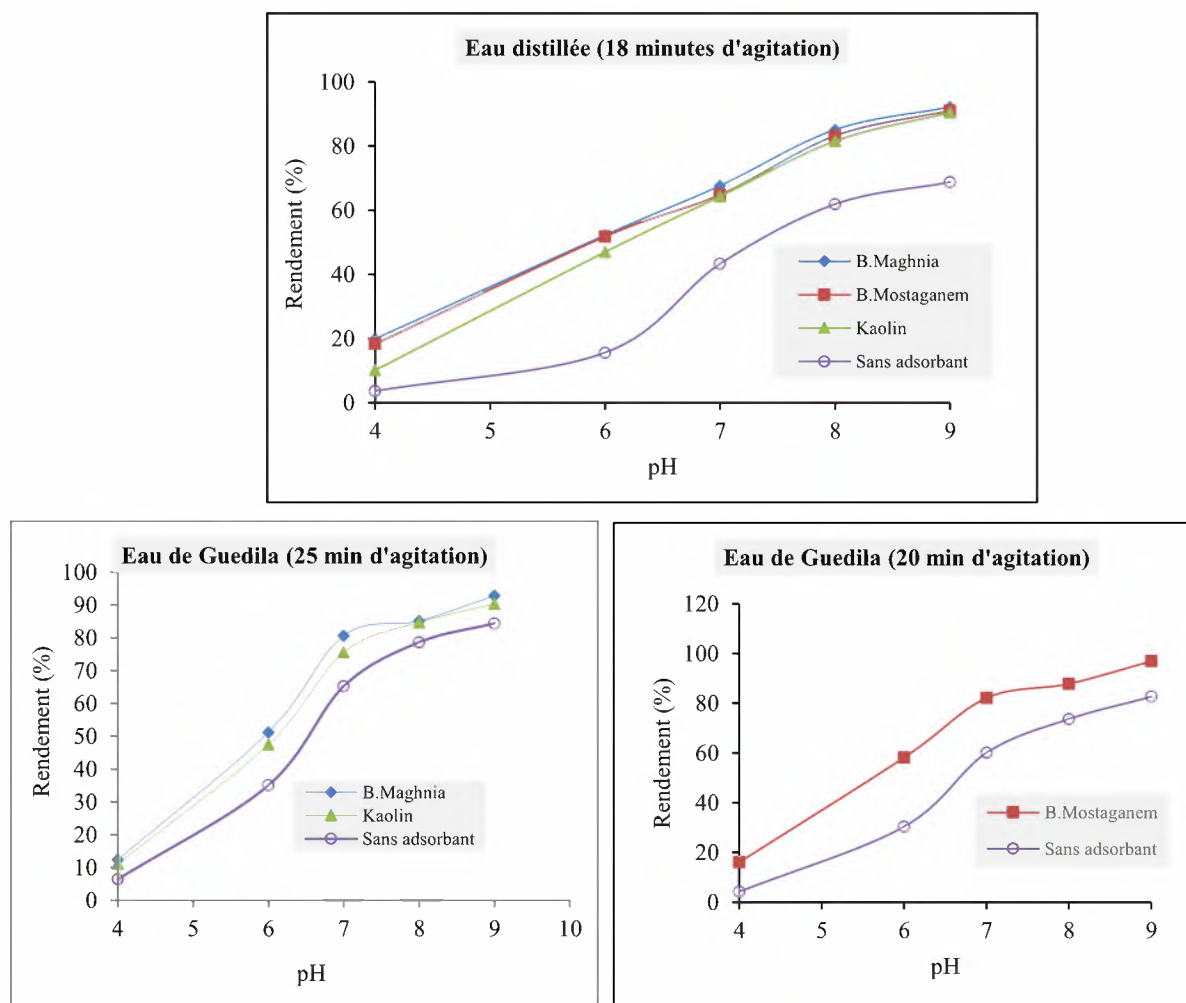


Figure 32 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur les argiles dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'argile = $0,2 \text{ g/l}$).

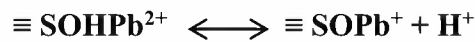
Selon Hamane et Bendjama (2007), le rendement d'élimination de Pb^{2+} par utilisation d'une bentonite de Maghnia augmente de 8,44 % à 88,57 % avec l'augmentation du pH de la solution de 1,2 à 4,1 et atteint son maximum (96,74%) à pH 6. Les faibles rendements obtenus à pH acides seraient due à une compétition entre les ions Pb^{2+} et H^+ pour les sites d'adsorption de la bentonite.

De même l'utilisation de la bentonite de Mostaganem a montré que le pourcentage d'élimination du plomb augmente graduellement avec l'augmentation du pH et atteint un maximum (98%) à pH 5 (Mohammed-Azizi et al. ,2012). A pH élevés la précipitation du plomb sous forme de $Pb(OH)_2$ limite considérablement le processus d'adsorption sur la surface de la

bentonite, qui devient chargée positivement (Mohammed-Azizi et al. ,2012 ; Dib et Boufatit, 2009 ; Mishra et Patel, 2009 ; Hefne et al, 2008).

En testant l'efficacité du traitement de l'élimination du plomb par adsorption sur la kaolinite dans la gamme de pH 1 à 13, Du et al. (2011) ont constaté que dans la gamme de pH 1 à 4, l'adsorption augmente lentement puis augmente rapidement entre 4 et 6 et devient presque stable à pH > 6. Au-delà du pH 10, le rendement diminue.

- Il se produit une complexation de surface. Deux réactions élémentaires peuvent se produire :



- A pH > 4 l'adsorbant est chargé négativement alors il est facile pour les ions Pb chargés positivement d'être adsorbés aux sites négatives de la kaolinite.
- L'élimination du Pb est associée à l'hydrolyse de Pb en solution. La concentration de $\text{Pb}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}^{2-m}$ en solution est fortement dépendante du pH.
- A pH < 6 c'est les ions Pb^{2+} qui existent.
- A pH 7 à 10 Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH}^+)$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ sont présents en solution.
- A pH > 11, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, les formes négatives sont difficilement adsorbées à la surface de l'argile chargée négativement.

Afin d'estimer la contribution de l'élimination du plomb par précipitation sous forme d'oxydes ou d'hydroxyde, nous avons essayé de tracer l'évolution du rendement d'élimination du plomb par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution en tranchant la valeur du rendement d'élimination du plomb correspondant pour chaque pH sans présence de l'adsorbant (figure 33). Nous pouvons constater que les trois argiles adsorbent efficacement le plomb à pH 6 en eau distillée et à pH 7 en eau de Guedila. Au-delà de ces valeurs du pH, une diminution du rendement d'élimination du plomb est nettement remarquable.

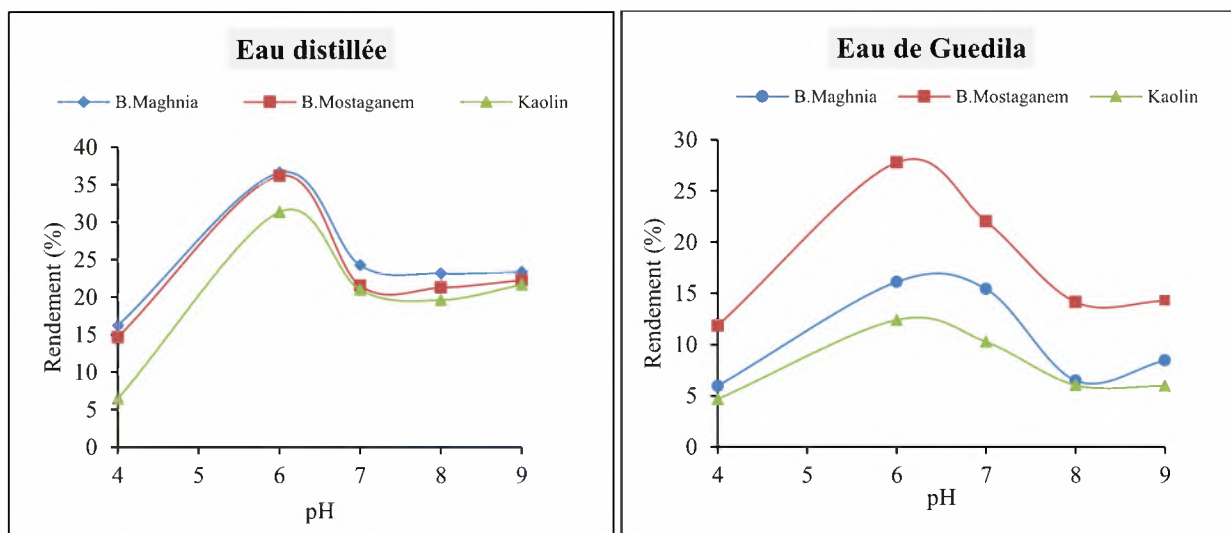


Figure 33 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur les argiles en tranchant la contribution de la précipitation ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'argile = $0,2 \text{ g/l}$).

II.3. Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du plomb en solutions synthétiques par adsorption sur des argiles (bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem et le kaolin).

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination du plomb est assez rapide en milieux minéralisés qu'en eau distillée car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 18 minutes à 25 minutes selon le milieu de dilution et de l'adsorbant. La minéralisation du milieu contribue à l'amélioration du rendement.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du plomb sur les argiles étudiées. De plus, le modèle de Weber et Morris a montré que la diffusion intra particule se manifeste lors de la cinétique d'adsorption et elle s'effectue en deux étapes.
- Dans l'intervalle de concentration initiale du plomb allant de 1 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant ($0,2 \text{ g/l}$), l'efficacité du traitement subit une nette diminution.
- Quel que soit le milieu de dilution testé, les rendements d'élimination du plomb (10 mg/l) augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme

0,1 à 2 g/l. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du plomb. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basiques.
- Quel que soit le paramètre réactionnel (temps d'agitation, dose de l'adsorbant, pH et teneur initiale en plomb), les rendements d'élimination du plomb sont améliorés avec l'augmentation de la minéralisation du milieu de dilution selon l'ordre suivant :

R (%) eau distillée < R (%) eau de Guedila

Chapitre 3 :

*Résultats des essais d'élimination du
plomb par les oxydes métalliques*

III.1. Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du plomb en solutions synthétiques d'eau distillée et d'une eau minéralisée (Eau de Guedila- Biskra) par utilisation des oxydes d'aluminium (l'alumine (α - Al_2O_3) et l'alumine activée) et de la goethite comme adsorbants.

Différents paramètres réactionnels ont été étudiés, étant la cinétique d'adsorption, l'effet de la teneur initiale en Pb^{2+} , la dose de l'adsorbant, et le pH de traitement.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Cinétique de l'adsorption

Le suivi de la cinétique d'adsorption du Pb a pu être réalisé en ajoutant 10 mg/l de Pb dans un litre de la solution synthétique, après addition de 0,2 g de l'adsorbant nous avons effectué des prélèvements pendant la période allant de 2 minutes à 6 heures.

Les résultats obtenus (figure 34) ont montré que dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants, le rendement d'élimination du plomb augmente jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps le rendement diminue.

Le temps d'équilibre varie d'un adsorbant à un autre et d'un milieu de dilution à un autre. Les rendements d'élimination augmentent avec l'augmentation de la conductivité du milieu de dilution.

➤ *Pour l'alumine :*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 25 minutes.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 25 minutes.

➤ *Pour l'alumine activée :*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 20 minutes.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 30 minutes.

➤ *Pour la goethite :*

- En eau distillée, le temps d'équilibre est de 20 minutes.
- Eau de Guedila (Conductivité 0,52 mS/cm), le temps d'équilibre est de 25 minutes.

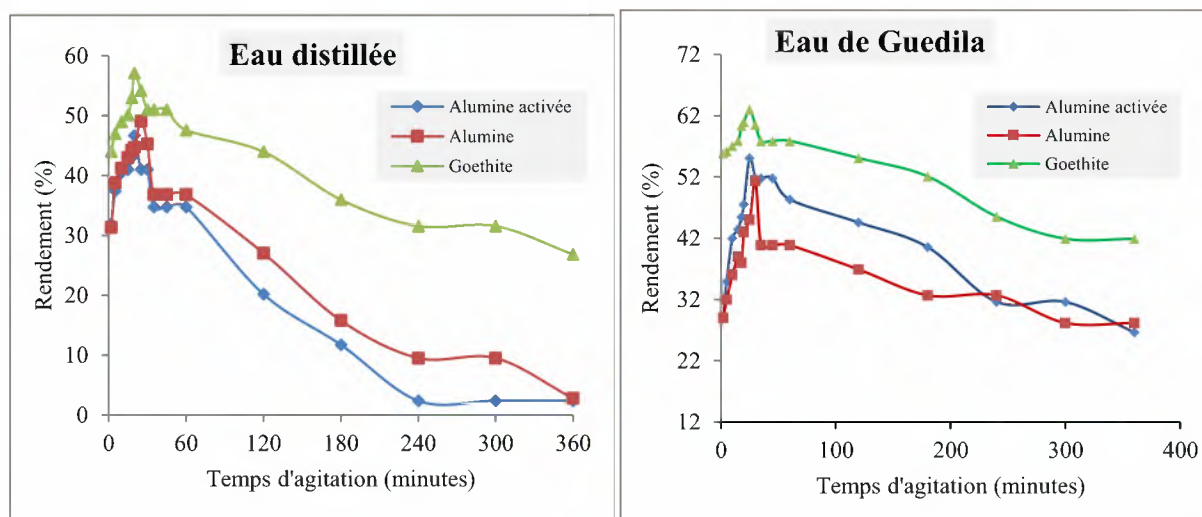


Figure 34 : Evolution du rendement d'élimination du Pb ($[Pb^{2+}]_0 = 10$ mg/l) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (Dose de l'adsorbant 0,2 g/l).

Pour chaque oxyde métallique testé, et au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination du plomb augmente avec l'augmentation de la minéralisation du milieu. Ainsi la teneur résiduelle dans le milieu le plus minéralisé (eau de Guedila) est plus faible que celle obtenue en eau distillée (figure 35 et tableau 17). L'ordre d'efficacité des adsorbants testés varie comme suit :

En eau distillée : $R(\%)$ goethite $>$ $R(\%)$ Alumine $>$ $R(\%)$ Alumine activée.

En eau de Guedila : $R(\%)$ goethite $>$ $R(\%)$ Alumine Activée $>$ $R(\%)$ Alumine.

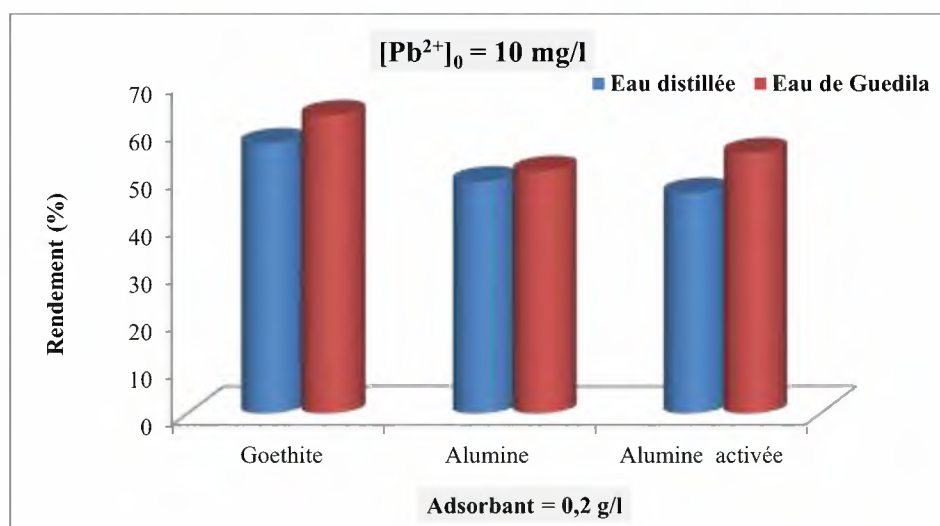


Figure 35 : Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption du plomb obtenus pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.

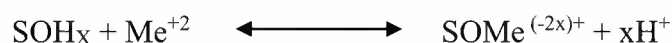
Tableau 17 : Résultats optima de la cinétique d'adsorption du Pb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Adsorbant	Eau	Concentration du Pb à l'équilibre (mg/l)	Temps d'équilibre (min)	Rendement (%)
Alumine	Eau distillée	5,09	25	49,10
	Eau de Guedila	4,87	30	51,30
Alumine activée	Eau distillée	5,33	20	46,70
	Eau de Guedila	4,49	25	55,10
Goethite	Eau distillée	4,29	20	57,10
	Eau de Guedila	3,7	25	63,00

Les travaux réalisés par Naeem (2009) sur l'élimination du plomb par adsorption sur l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont montré que le maximum d'adsorption a été observé après 30 minutes d'agitation. La diminution du rendement au-delà du temps d'équilibre indique que le mécanisme d'adsorption possible serait l'échange d'ions.

De même, Thavamani et Rajkumar (2013), ont trouvé que le temps pris pour atteindre l'équilibre d'adsorption du plomb sur l'alumine a été optimisé à 40 minutes.

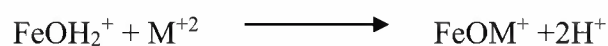
Benjamin et Leckie (1981) proposent le mécanisme suivant afin de décrire l'adsorption de métaux divalents à la surface de l'hydroxyde de Fer :



X : le nombre de protons libérés par le métal (**Me**) adsorbé.

SOH_x : la concentration moyenne des surfaces des sites occupées par le métal.

L'adsorption des cations bivalents M^{2+} sur les oxydes de fer peut être écrite comme suit (Mohapatra et al, 2010) :



Le relargage des ions adsorbés peut se produire s'il y'a un déplacement des équilibres entre les différentes formes ioniques de l'élément dans l'eau. Le pH pourrait jouer un rôle important dans le déplacement de l'équilibre.

III.2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption et les étapes de contrôle de la vitesse de réaction, deux modèles cinétiques ont été étudiés: modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre.

Les valeurs de k_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe qui représente $\log(q_e - q_t)$ par rapport à t (figure 36), et sont regroupées dans le tableau 18 avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

Les paramètres cinétiques pour le modèle pseudo-second ordre (k_2 , q_e) ont été déterminés par traçage de la courbe t/q en fonction du temps (figure 37). Les courbes d'ajustement sont représentées dans la figure 37 et les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 18.

Au vu de ces résultats, nous pouvons remarquer que contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, l'exploitation des données cinétiques dans l'équation pseudo-second ordre a montré l'existence d'une bonne linéarité avec un coefficient R^2 élevée ($R^2 > 0,9$). Et que la quantité calculée $q_{e\text{ cal}}$ est très proche de q_e expérimentale. Ce résultat a été confirmé dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants testés.

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être en partie une chimisorption (Ho et al, 2005).

Selon Mohapatra et al. (2010), le calcul des paramètres de la cinétique d'adsorption du plomb (100mg/l) sur la goéthite (2g/l) à pH = 5 selon ces deux modèles a permis d'aboutir à la même constatation que nous avons fait. Les corrélations $R^2 > 0,99$, la $q_{e\text{ exp}}$ est satisfaisante (45,28 mg/g), $q_{e\text{ cal}}$ (pseudo-premier ordre) = 31,44 mg/l, $q_{e\text{ cal}}$ (pseudo-second ordre) = 46,26 mg/l plus proche de $q_{e\text{ exp}}$. Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, ce dernier modèle suggère que le processus d'adsorption peut être en partie une chimisorption (Ho et al, 2005).

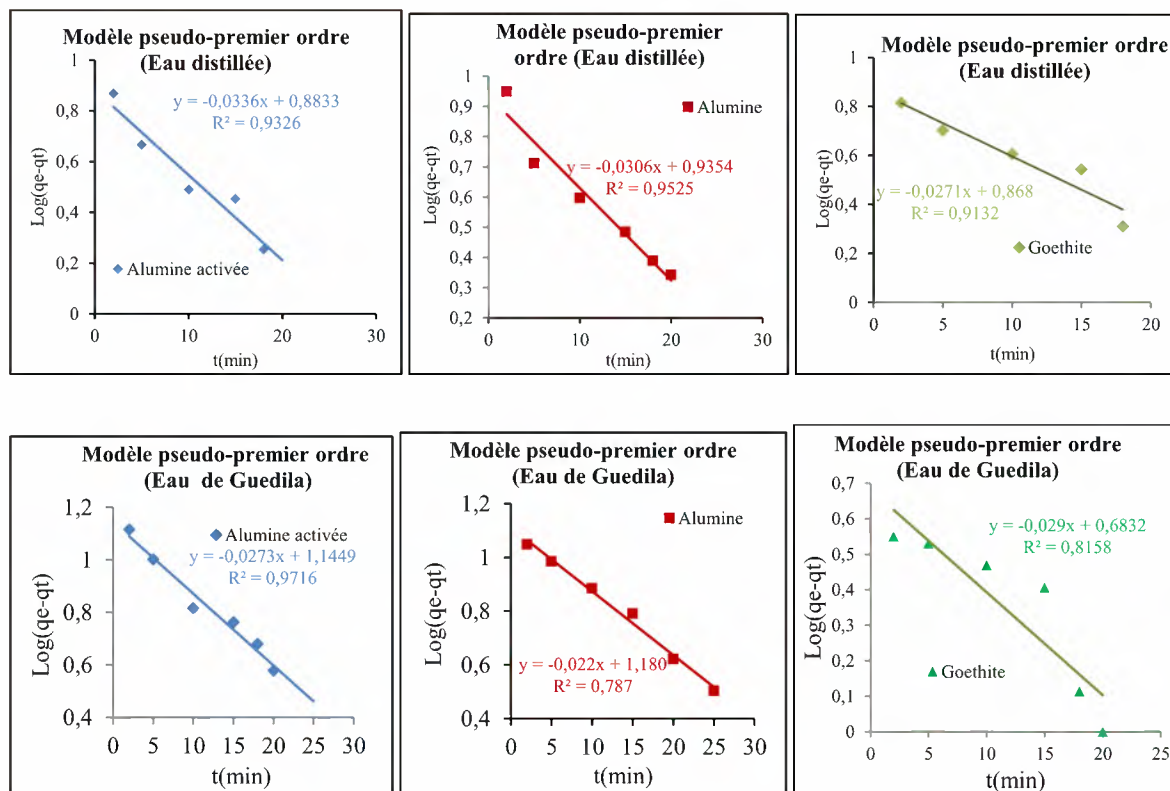


Figure 36 : Modèle Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

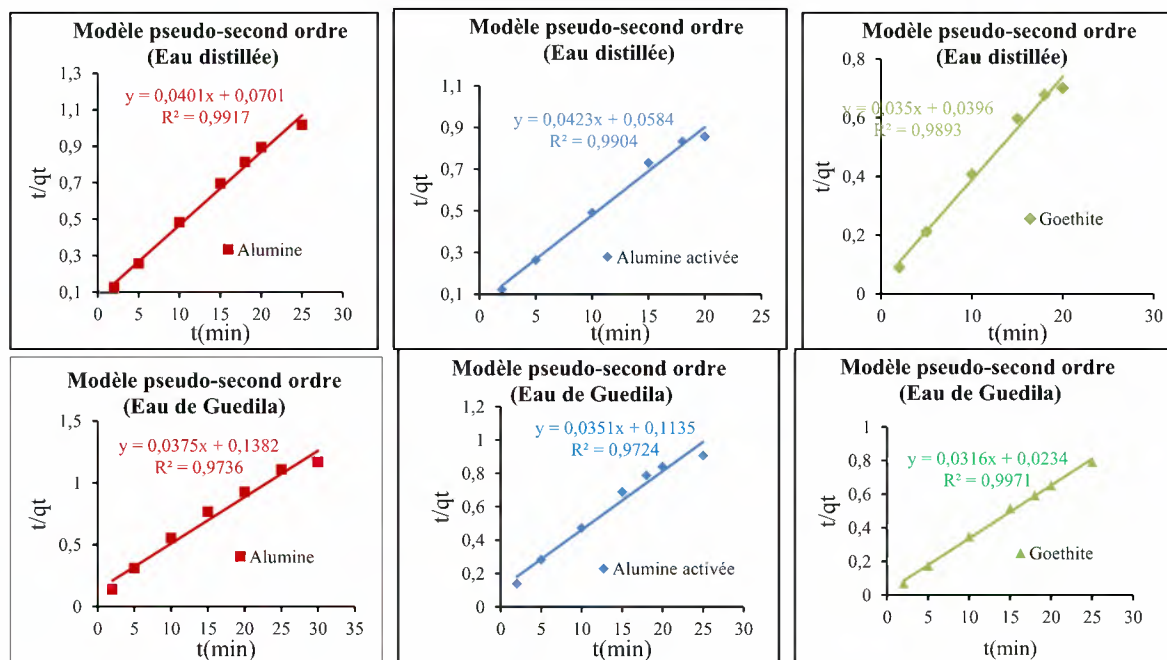


Figure 37 : Modèle Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions plomb dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Tableau 18 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du plomb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; adsorbant = 0,2 g/l).

Milieu de dilution	Adsorbant	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Modèle cinétique pseudo – premier ordre			Modèle cinétique pseudo – second ordre		
			K_1 (l/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/min. mg)	R^2
Eau distillée	Goethite	28,55	0,0624	7,38	0,9132	28,57	0,0309	0,9893
	Alumine	24,55	0,0705	8,62	0,9525	24,94	0,0229	0,9917
	Alumine activée	23,35	0,0774	7,64	0,9326	23,64	0,0306	0,9904
Eau de Guedila	Goethite	31,5	0,0668	4,82	0,8158	31,64	0,0430	0,9971
	Alumine	25,7	0,0507	15,14	0,787	26,67	0,0102	0,9736
	Alumine activée	27,55	0,0629	13,96	0,9716	28,49	0,0109	0,9724

III.2.1.2. Modèle de la diffusion intra particule

Comme dans le chapitre précédent, pour étudier les étapes caractérisant le transfert de plomb lors de son adsorption sur chaque adsorbant et vérifier l'existence de la diffusion intraparticule au cours du processus d'adsorption, nous avons utilisé l'équation suivante (Weber et Morris 1962):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

Lorsque la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire.

L'application du modèle de Weber et Morris a montré que la courbe d'ajustement selon ce modèle ne passe pas par l'origine (figure 38 et 39), ce qui indique que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule phase qui détermine la cinétique de sorption de plomb. Il est important de noter également qu'il y aurait d'autres mécanismes qui peuvent être impliqués dans le processus de sorption.

Nous pouvons distinguer à travers nos résultats que la double linéarité obtenue sur la courbe $q_e = f(t^{0.5})$ indique que la cinétique de sorption de Pb^{2+} s'effectue en deux étapes différentes.

Dans un premier temps, il se produit une diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure de l'oxyde métallique.

Dans un second temps, il commence une étape de diffusion intra particulaire, caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption.

Les paramètres du modèle de la diffusion intra particulaire sont illustrés dans le tableau 18.

Les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion lors de la première étape sont moins élevées que ceux de la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la deuxième phase de la cinétique (tableau 19).

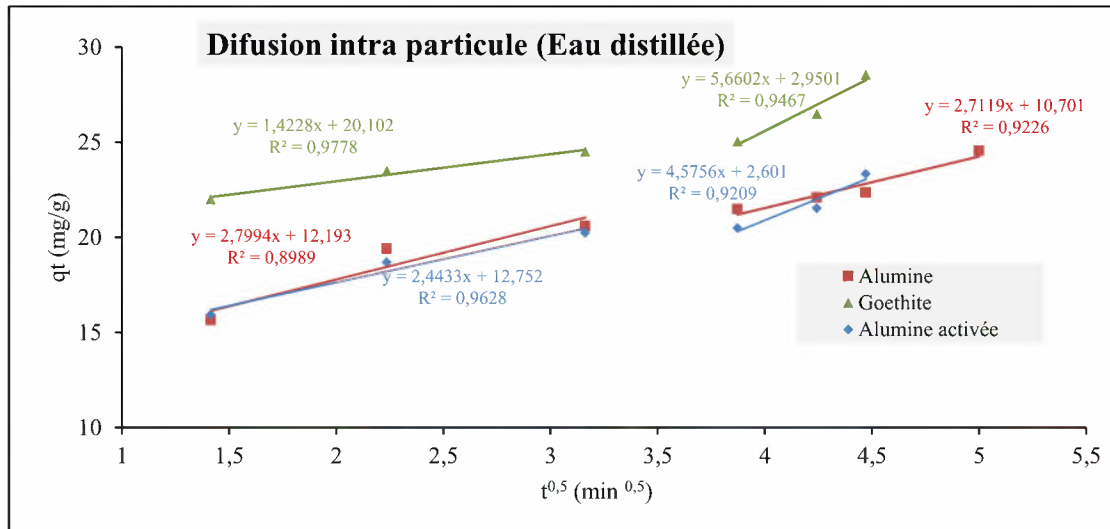


Figure 38: Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau distillée ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

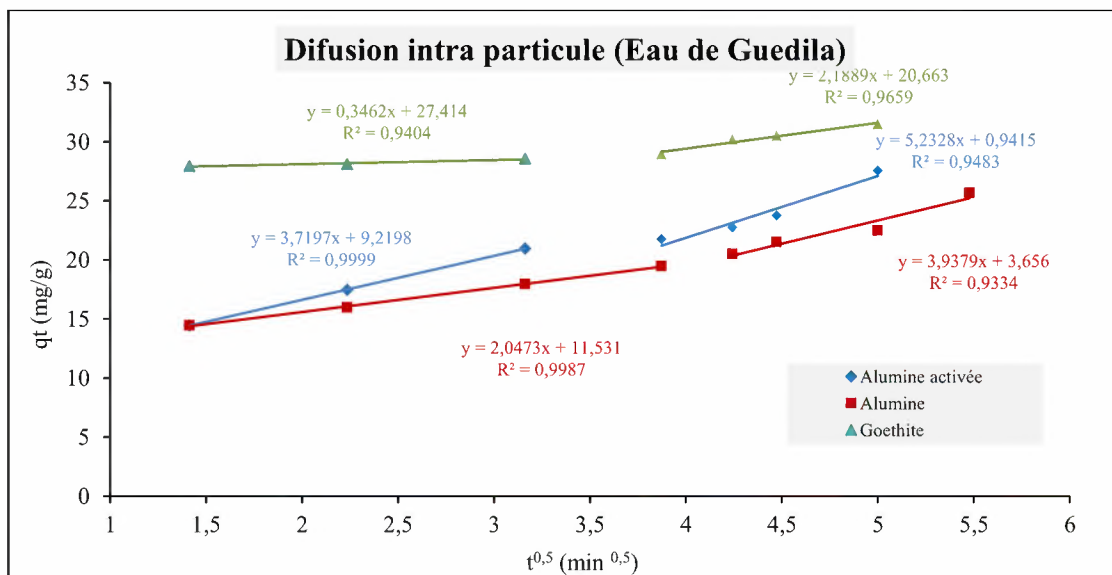


Figure 39 : Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de plomb sur chaque adsorbant en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Tableau 19: Paramètres du modèle de la **diffusion intraparticulaire** de l'adsorption de Pb sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) ; dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

Milieu de dilution	Adsorbant	Étape	$K_{int}(\text{mg}/\text{g}/\text{min}^{1/2})$	$C_i (\text{mg/g})$	R^2
Eau distillée	Goethite	1 ^{ère} étape	1,4228	20,102	0,9778
		2 ^{ème} étape	5,6602	2,9501	0,9467
	Alumine	1 ^{ère} étape	2,7994	12,193	08989
		2 ^{ème} étape	2,7119	10,701	0,9226
	Alumine activée	1 ^{ème} étape	2,4433	12,752	0,9628
		2 ^{ème} étape	4,5756	2,601	0,9209
Eau de Guedila	Goethite	1 ^{ère} étape	0,3462	27,414	0,9404
		2 ^{ème} étape	2,1889	20,663	0,9659
	Alumine	1 ^{ère} étape	2,0473	11,531	0,9987
		2 ^{ème} étape	3,9379	3,656	0,9334
	Alumine activée	1 ^{ème} étape	3,7197	9,2198	0,9999
		2 ^{ème} étape	5,2328	0,9415	0,9483

III.2.2. Effet de la teneur initiale en plomb

Nous avons réalisé ces essais pour des teneurs initiales de plomb variées de 1 à 100 mg/l, en présence d'une dose de 0,2 g/l d'adsorbant.

Les courbes de la figure 40 représentent la même allure. L'augmentation de la teneur initiale en plomb est accompagnée d'une diminution considérable du rendement d'élimination du plomb. Ce qui permet de penser au fait que le procédé nécessite d'utiliser des doses plus élevées que 0,2 g/l en oxyde métallique pour traiter des eaux polluées en plomb.

Le même résultat a été obtenu par différents chercheurs (Balistrieri et Murray, 1982 ; Kooner, 1993 ; Abdel-Samad et al, 1998 ; Li Huang et al, 2010). Ils confirment que l'élimination du plomb par la goethite est plus efficace à faible teneurs en ce polluant.

Thavamani et Rajkumar (2013) ainsi que Naeem et al.(2009) ont fait la même constatation. Ces derniers chercheurs ont testé l'effet de la teneur en plomb (10 à 100 ppm) en utilisant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. On peut attribuer à ce résultat l'hypothèse de de la saturation des sites de l'adsorbant à fortes teneurs en plomb.

Comme le montre la figure 41, les teneurs résiduelles obtenues dans tous les cas d'essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité ce qui mène à dire que le traitement nécessite une dose plus élevée que 0,2 g/l de l'adsorbant.

Selon Li Huang et al. (2010), la capacité d'adsorption des ions Pb^{+2} par la goethite augmente avec l'augmentation de la concentration ajoutée des ions métalliques. Les données obtenues de l'adsorption des Pb^{+2} sont compatibles avec le modèle de Langmuir.

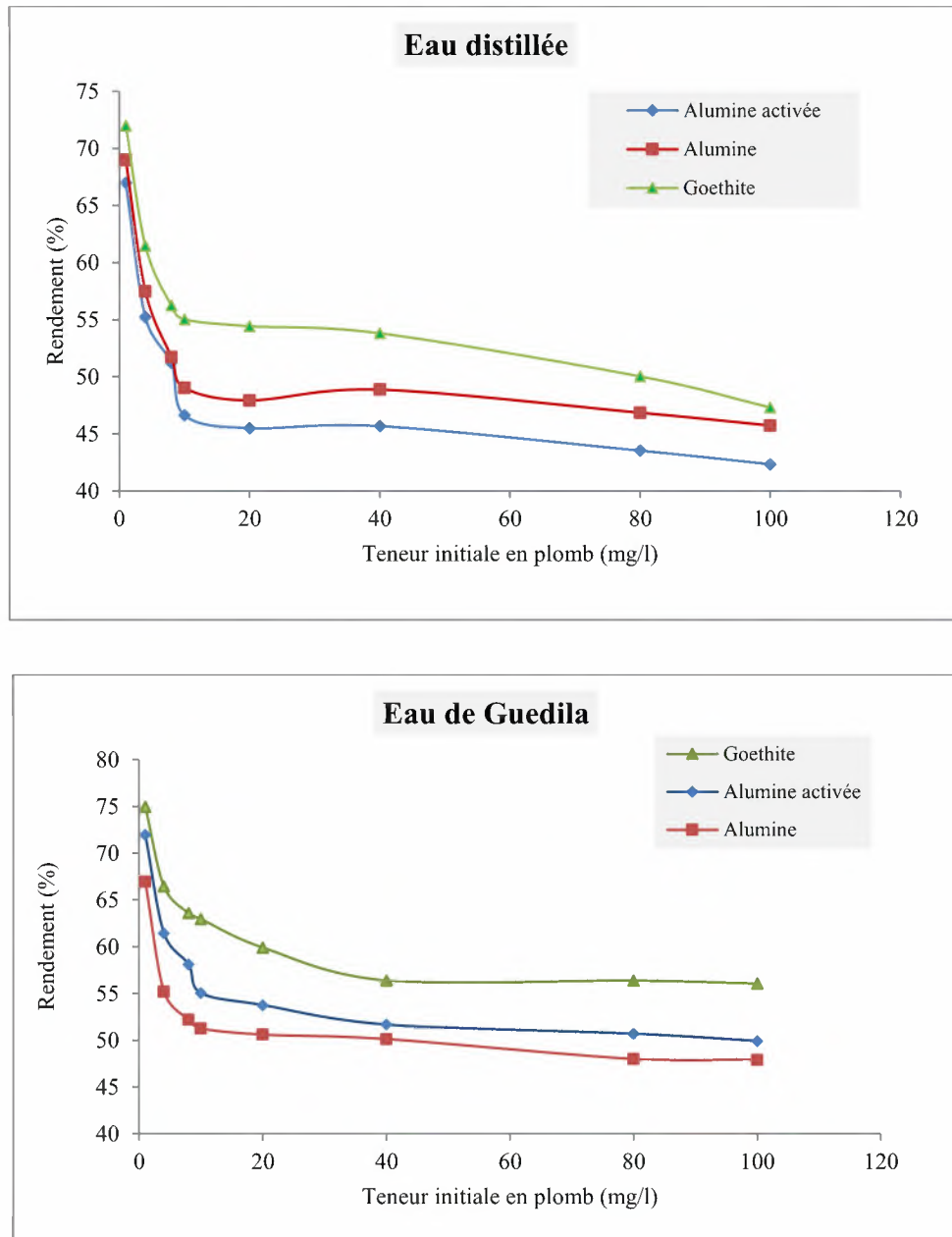


Figure 40 : Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb dans les deux milieux de dilution (dose de l'oxyde métallique = 0,2 g/l).

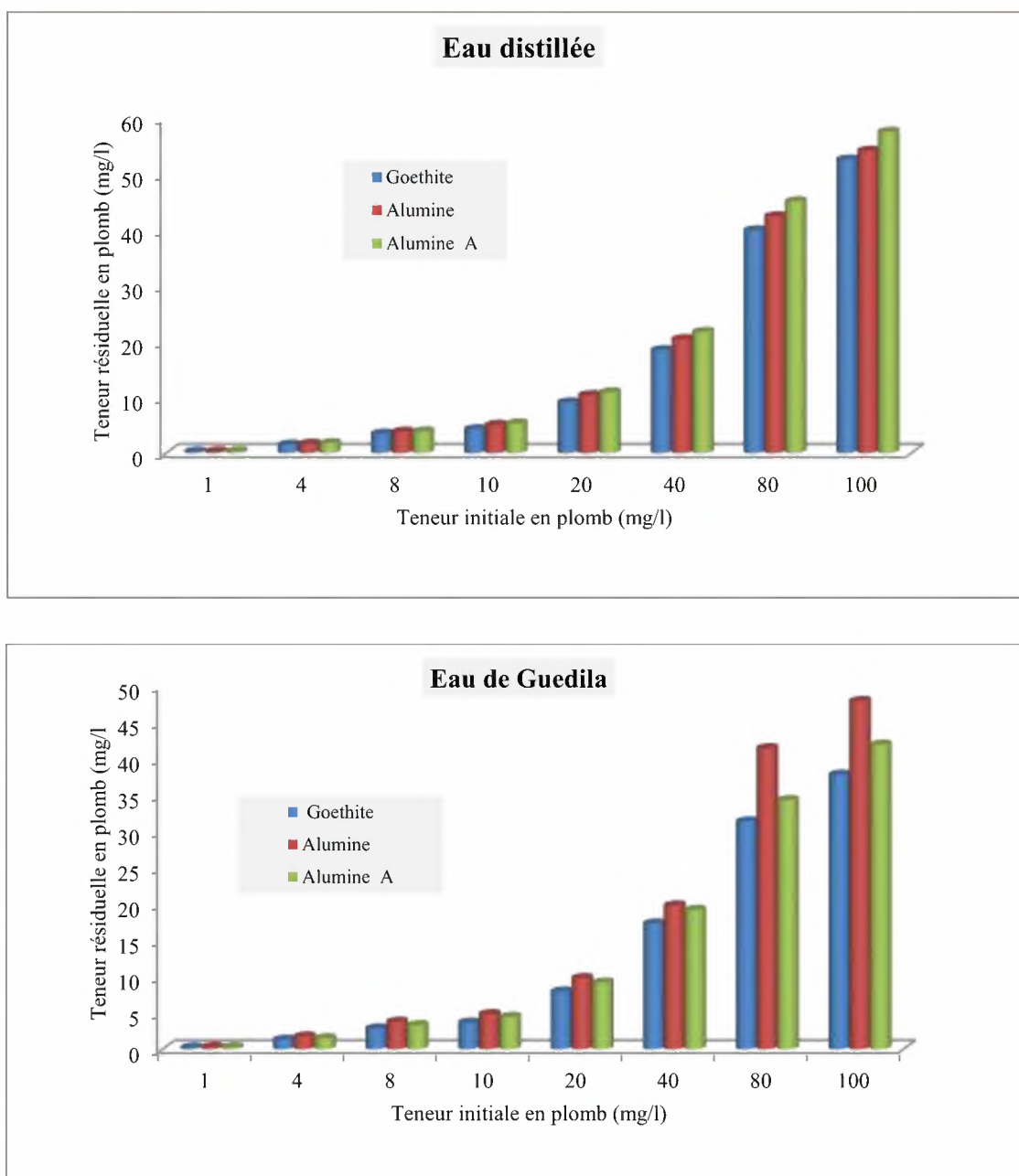


Figure 41 : Variation de la teneur résiduelle après traitement par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution.

III.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons étudié, dans les deux milieux de dilution (eau distillée et eau de Guedila), l'effet de la dose de chaque oxyde métallique, en faisant varier la dose de l'adsorbant de 0,1 à 2 g/l et en fixant la teneur initiale en plomb à 10 mg/l. Le temps d'agitation a été fixé selon le temps d'équilibre obtenu lors des essais de la cinétique pour chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant.

Les résultats obtenus et présentés dans la figure 42 montrent que plus la dose de l'adsorbant augmente on observe une augmentation du rendement dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants. Ce qui mène à dire que l'augmentation de la dose de l'adsorbant permet de mettre en disposition des sites d'adsorption pour le plomb en plus.

Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de la cinétique d'adsorption, l'efficacité des adsorbants (R (%)) varie dans l'ordre suivant :

R (%) eau distillée < R (%) eau de Guedila.

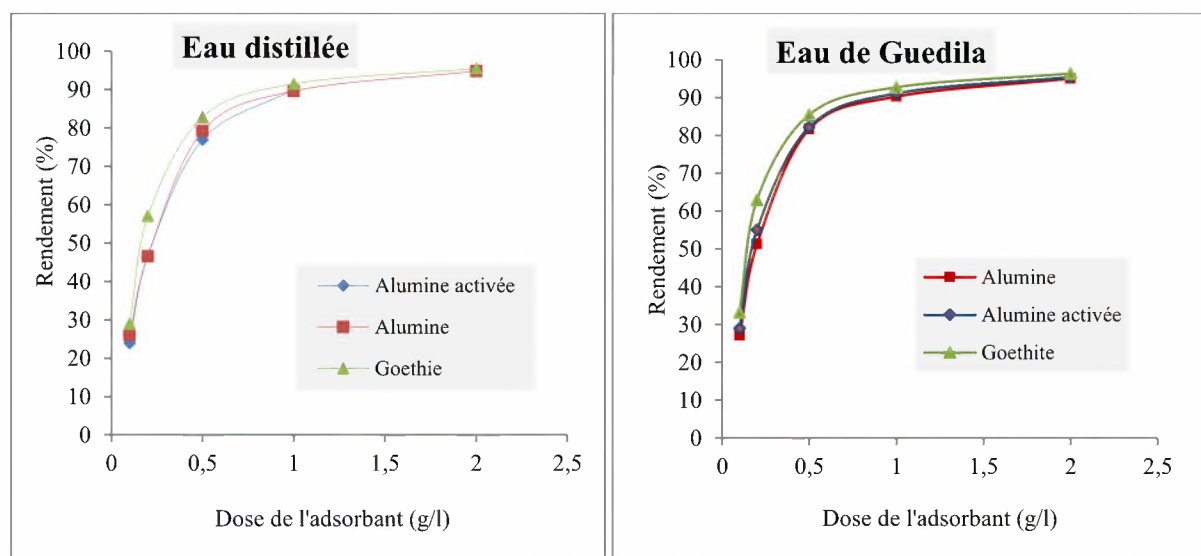


Figure 42 : Evolution des rendements d'élimination du plomb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de chaque oxyde métallique dans les deux milieux de dilution.

On peut remarquer d'après les résultats de la figure précédente que les rendements d'élimination du plomb dans les deux milieux de dilution et pour les trois adsorbants sont très proches et dépassent les 90 % à partir d'une dose de 1 g/l pour chaque adsorbant.

Toutefois, la teneur résiduelle en plomb reste supérieure à la norme de potabilité (0,01 mg/l) (figure 43) même en utilisant 2 g/l de l'adsorbant pour traiter une eau contenant 10 mg/l de plomb.

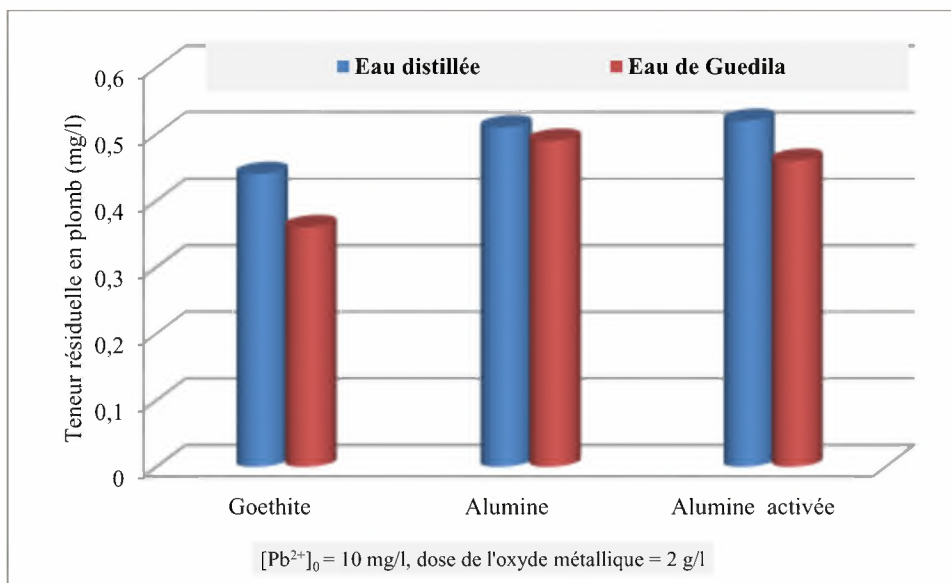


Figure 43 : Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenus dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique = 2 g/l).

Selon Thavamani et Rajkumar (2013), une augmentation des pourcentages d'élimination des ions des métaux lourds Cr (VI), Ni (II), Pb (II) et du Cu (II) a été observée en augmentant la dose de l'adsorbant (Al_2O_3) de 0,5 à 2 g/l. Le nombre de sites d'adsorption disponibles augmentent avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant.

III.2.4. Isothermes d'adsorption

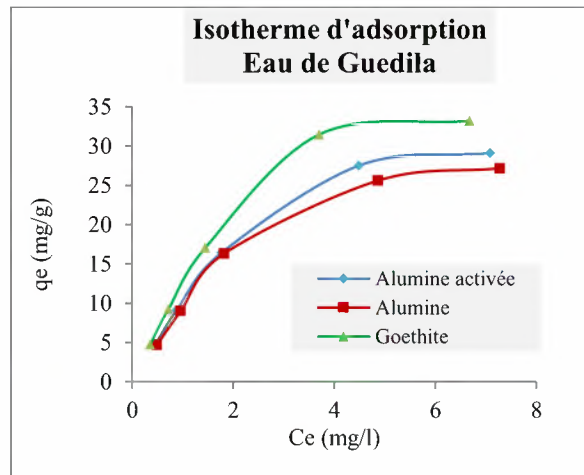
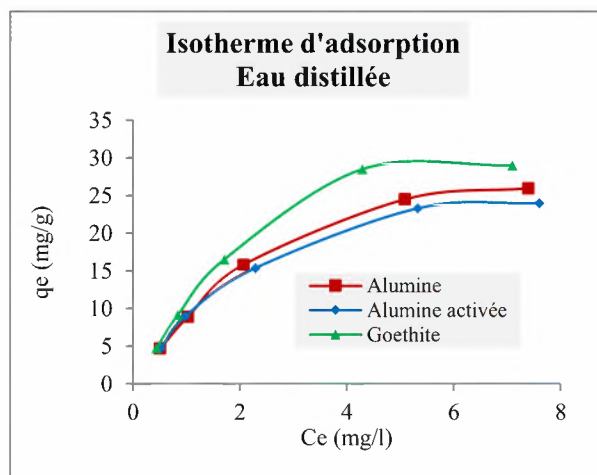
III.2.4.1. Etablissement de l'isotherme d'adsorption

Les données des isothermes d'adsorption des trois oxydes métalliques sont regroupées dans le tableau 20. Selon les courbes représentées sur la figure 44, on peut constater que l'isotherme d'adsorption est de type I caractéristique d'une adsorption de type mono moléculaire. Elle indique que la surface essentiellement composée de micropore, qu'une fois remplie d'adsorbat a peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire.

Nous constatons également que l'isotherme de la goethite est située au-dessus de l'isotherme relative aux autres oxydes métalliques dans les deux milieux de dilution.

Tableau 20 : Variation de la quantité d'adsorption du plomb par les oxydes métalliques à l'équilibre ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l).

	m (g/l)	Goethite		Alumine		Alumine activée	
		Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
Eau distillée	0,1	7,10	29,00	7,4	26,00	7,60	24,00
	0,2	4,29	28,55	5,09	24,55	5,33	23,35
	0,5	1,71	16,58	2,07	15,86	2,29	15,42
	1	0,84	9,16	1,03	8,97	0,98	9,02
	2	0,44	4,78	0,51	4,75	0,52	4,74
Eau de Guedila	m (g/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
	0,1	6,68	33,20	7,28	27,20	7,09	29,10
	0,2	3,70	31,50	4,87	25,65	4,49	27,55
	0,5	1,45	17,10	1,82	16,36	1,77	16,46
	1	0,72	9,28	0,96	9,04	0,88	9,12
	2	0,36	4,82	0,49	4,76	0,46	4,77

**Figure 44** : Variation de la quantité d'adsorption du plomb par les oxydes métalliques à l'équilibre dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l)).

III.2.4.2. Application des modèles des isothermes d'adsorption

Nous avons utilisé les lois de Freundlich et de Langmuir pour exploiter les résultats obtenus. Cette exploitation est réalisée en considérant des doses variables en oxyde métallique (0,1 à 2 g/l) et une teneur initiale constante en plomb (10 mg/l).

Les figures 45 et 46 montrent la représentation de ces isothermes sous leurs formes linéarisées. Dans le tableau 21, nous regroupons les paramètres concernant ces deux modèles.

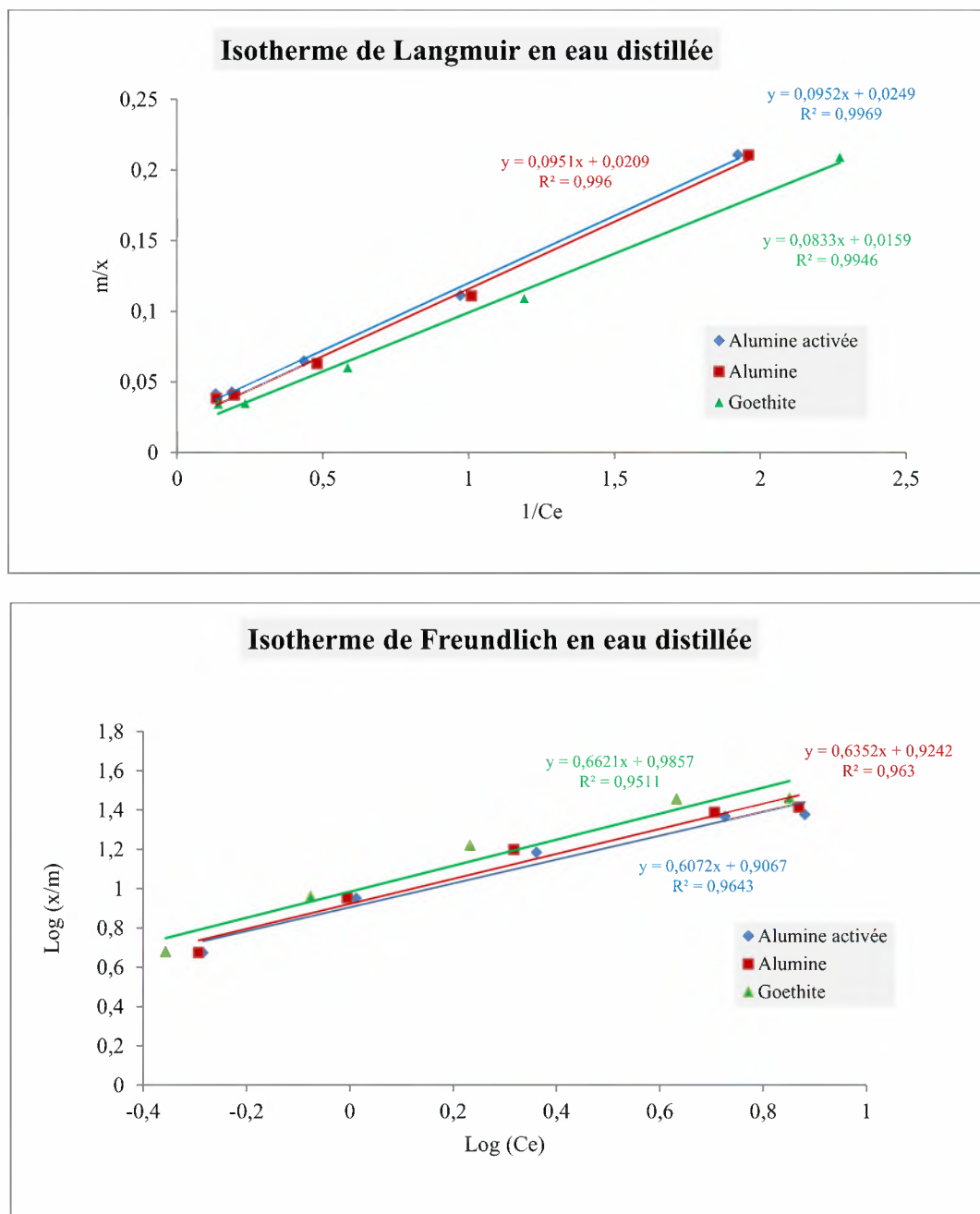


Figure 45 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l).

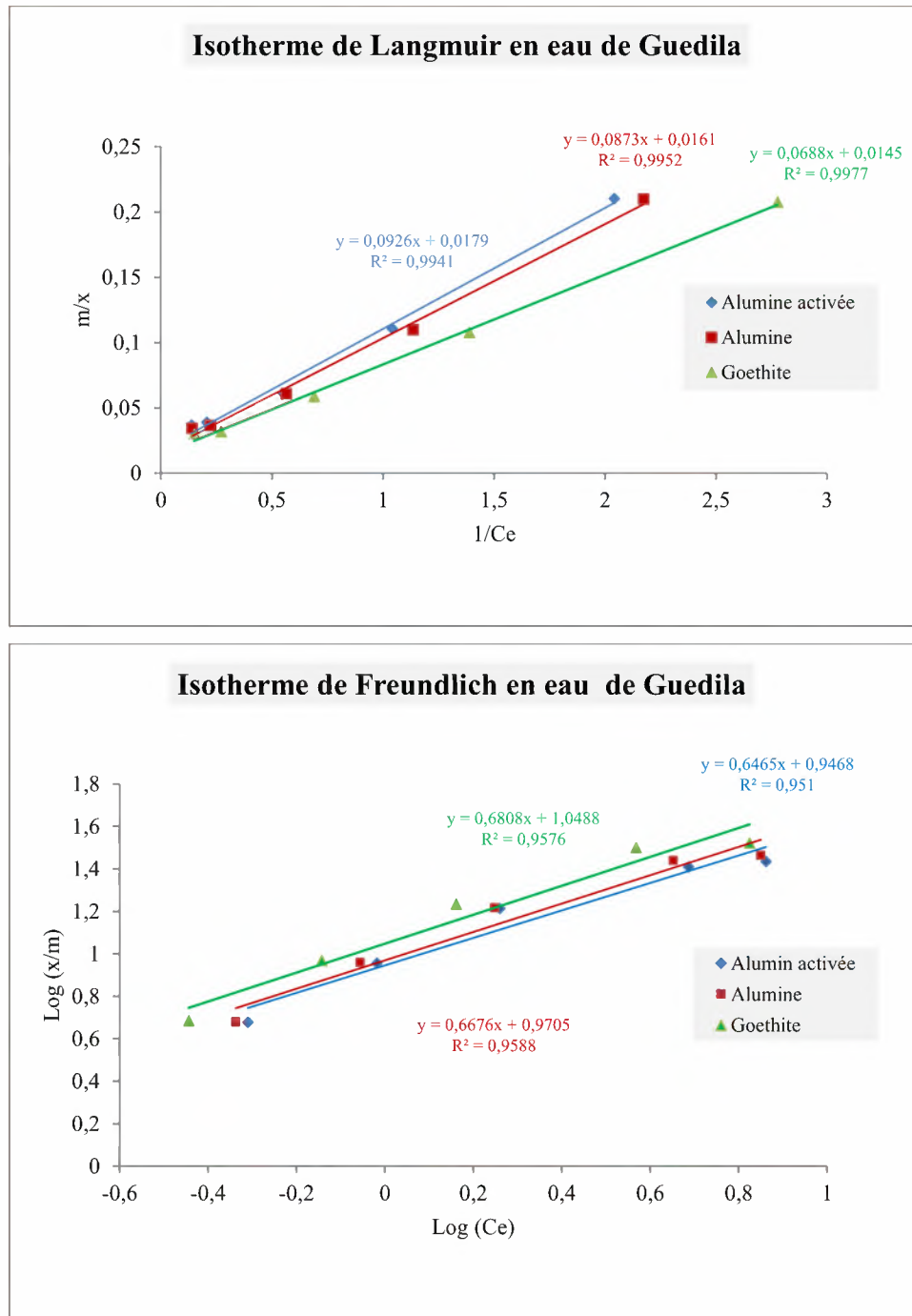


Figure 46 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau de Guedila ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique (de 0,1 à 2 g/l).

Tableau 21 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans les deux milieux de dilution.

Adsorbant	Milieu de dilution	Freundlich			Langmuir			
		n	k	R ²	q _m (mg/g)	b (l/mg)	R _L	R ²
Goethite	Eau distillée	1,51	9,68	0,9511	62,89	0,19	0,34	0,9946
	Eau de Guedila	1,47	11,19	0,9576	68,97	0,21	0,32	0,9977
Alumine	Eau distillée	1,57	8,40	0,963	47,85	0,22	0,30	0,9960
	Eau de Guedila	1,50	9,34	0,9588	62,11	0,18	0,36	0,9952
Alumine activée	Eau distillée	1,65	8,07	0,9643	40,16	0,26	0,28	0,9969
	Eau de Guedila	1,55	8,85	0,951	55,87	0,19	0,34	0,9941

Les deux figures 42 et 43 illustrent une bonne linéarité du modèle de Langmuir ainsi que de Freundlich avec un coefficient de détermination de la droite de tendance qui dépasse 0,95.

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. En plus, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (**R_L**) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de Freundlich (**n**) sont comprises entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption du plomb sur chaque oxyde métallique testée est favorable.

La même constatation a été faite par Wang et al (2014), Thavamani et Rajkumar (2013) ainsi que Naeem et al (2009) en utilisant α - Al₂O₃.

Selon nos résultats d'exploitation de ces deux modèles d'adsorption (tableau 21), pour le même adsorbant, la capacité maximale d'adsorption de Langmuir (q_m) augmente avec l'augmentation de la minéralisation du milieu et il semble que l'alumine est légèrement plus efficace que l'alumine activée testées.

L'application des résultats d'adsorption du plomb sur la goethite naturelle ou synthétique aux modèles de Langmuir et de Freundlich a été prouvée par différents chercheurs.

Abdus-salam et Adekola (2005), ont réalisé des essais d'adsorption de Pb sur une goethite naturelle Kaduna (Nigeria) et sur une goethite synthétique. Les données d'adsorption ont été ajustées avec satisfaction au modèle de Langmuir. Le comportement d'adsorption a été essentiellement le même entre la goethite naturelle et synthétique, bien que la goethite synthétique a permis d'aboutir à des rendements d'élimination de l'ion métallique plus élevés par rapport à la goethite naturelle.

III.2.5. Effet du pH

La figure 46 montre l'influence du pH sur l'adsorption du plomb sur les oxydes métalliques. Le pH du milieu réactionnel est ajusté aux valeurs désirées par addition de HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M). Le pH a été fixé pendant la durée des essais suivant le temps d'équilibre obtenu lors de l'étude de la cinétique d'adsorption du plomb dans les deux milieux de dilution.

Nous pouvons noter que l'augmentation du pH des solutions synthétiques entre 4 et 9 a permis d'aboutir à une amélioration du rendement et elle est intéressante à pH égal à 9 (figures 47 et 48).

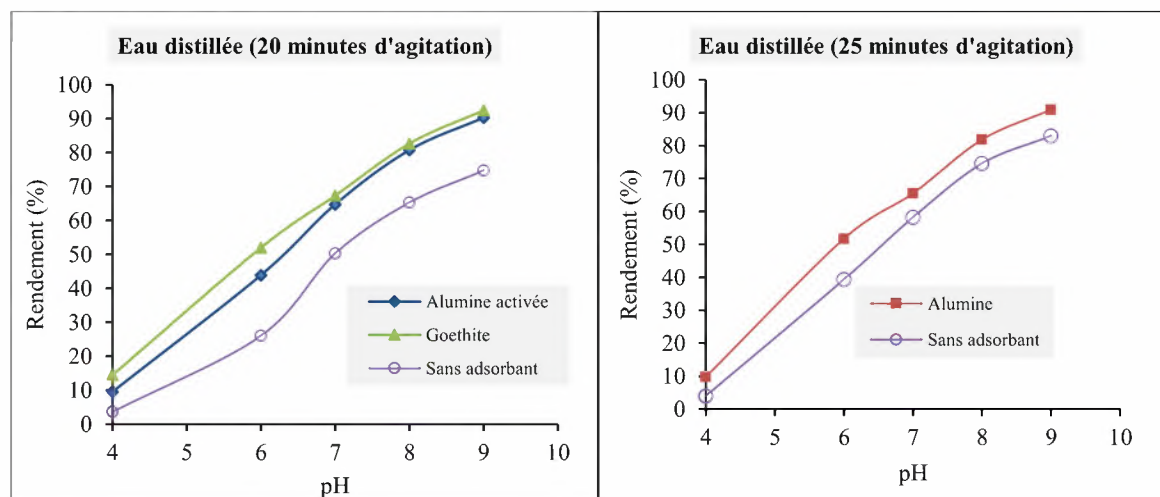


Figure 47 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb en eau distillée par adsorption sur chaque oxyde métallique ([Pb²⁺] = 10 mg/l, dose de l'oxyde métallique = 0,2 g/l).

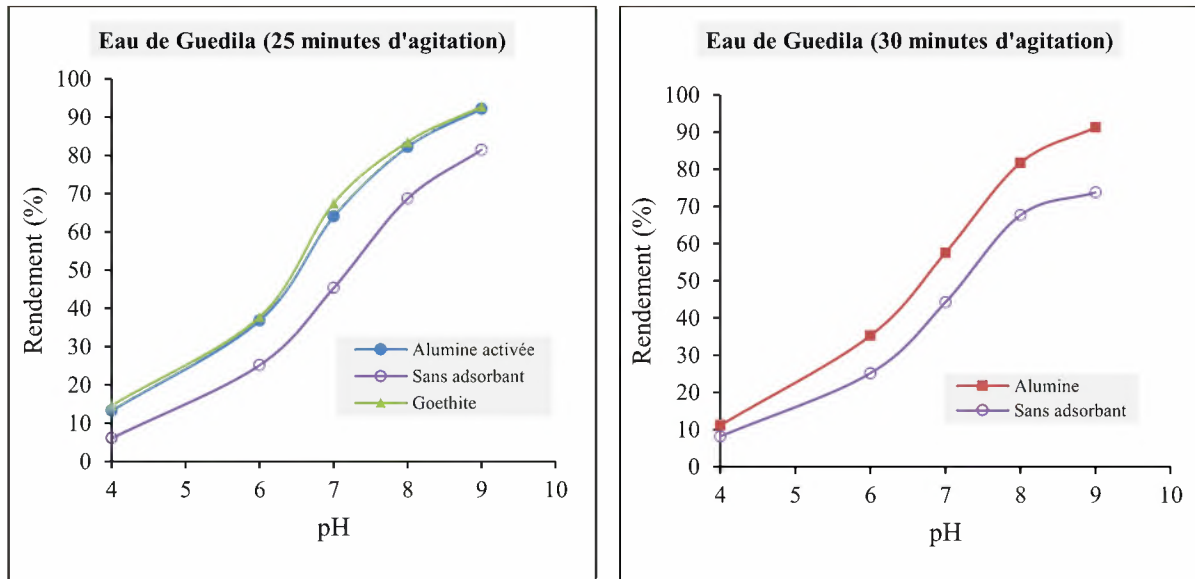
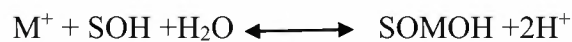


Figure 48 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb en eau de Guedila par adsorption sur chaque oxyde métallique ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'oxyde métallique = $0,2 \text{ g/l}$).

Solen Kooner (1993), l'adsorption du plomb (II) sur la goethite est améliorée nettement avec l'augmentation du pH quel que soit la teneur initiale de l'ion métallique, la surface spécifique de la goethite et la force ionique du milieu.

D'après les travaux de Abdus-Salame et Adekola (2005), l'efficacité de sorption a été fortement gouvernée par le pH avec presque une adsorption totale de Pb se produisant à un pH basique.

Le schéma de réaction pour l'adsorption du plomb sur la goethite peut être représenté par les équilibres suivants :



Où **M** représente **Pb** et **OH** représente le groupe hydroxyle sur la goethite S.

Selon Abdel-Samad et Watson (1998), à des valeurs de pH inférieures à 4, la rétention du plomb à la surface de la goethite est minimale. Ceci est dû à la surface de la goethite qui est chargée positivement dans cette gamme de pH. L'adsorption maximale est atteinte pour un pH de 7,5.

A pH basique, la précipitation du plomb est fortement possible en parallèle à l'adsorption à la surface de la goethite. Ceci peut être confirmé par l'évolution du rendement d'élimination du plomb en absence de l'adsorbant (figures 47 et 48).

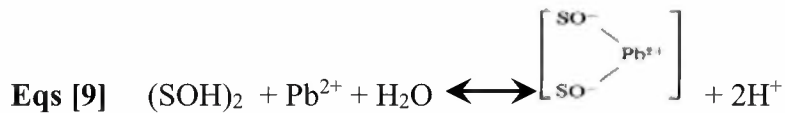
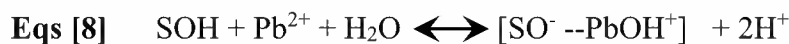
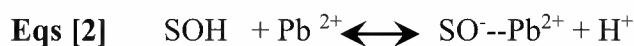
Rodda et al. (1993) ont testé l'effet du pH sur l'adsorption du cuivre, plomb et zinc sur la goethite, il ont trouvé que le rendement est proche de 80% pour le cuivre et le plomb à pH 7 et 8 respectivement mais pour le zinc le rendement est 70% à pH 7 et entre 50 et 60% au milieu basique (pH 8 et 9).

Le pH est un important paramètre d'adsorption pour les ions métalliques des solutions aqueuses car il influe sur leur solubilité. La teneur résiduelle de l'élément métallique sera fonction du degré de son ionisation et des groupements fonctionnels de l'adsorbant (Naeem et al, 2009). L'étude de l'effet du pH (2 à 12) sur l'élimination du plomb (60 ppm et 70 ppm) en utilisant α - alumine a abouti à un maximum d'adsorption à pH égal à 10 (Naeem et al, 2009).

Par augmentation du pH de 3 à 7 une augmentation remarquable du rendement d'élimination du plomb a été observée à pH élevé. Le rendement est plus faible à pH acide ce qui peut être attribué à la compétition entre les ions H^+ et les ions du métal pour les sites d'adsorption de l'alumine (Thavamani et Rajkumar, 2013).

La figure 49 montre la variation du rendement d'élimination du Pb (II) par adsorption sur α - Al_2O_3 selon les résultats expérimentaux de Hohl et Stumm (1976) cité par Davis et Leckie (1978). Il est bien évident que l'augmentation du pH entre 4,5 et 7 permet une amélioration de l'efficacité d'adsorption du plomb.

Ils proposent des modèles de complexation de surface pour expliquer les mécanismes d'élimination du plomb. Les réactions proposées sont les suivantes (Davis et Leckie, 1978) :



A noter que dans ces équations S correspond à Al (S : Al)

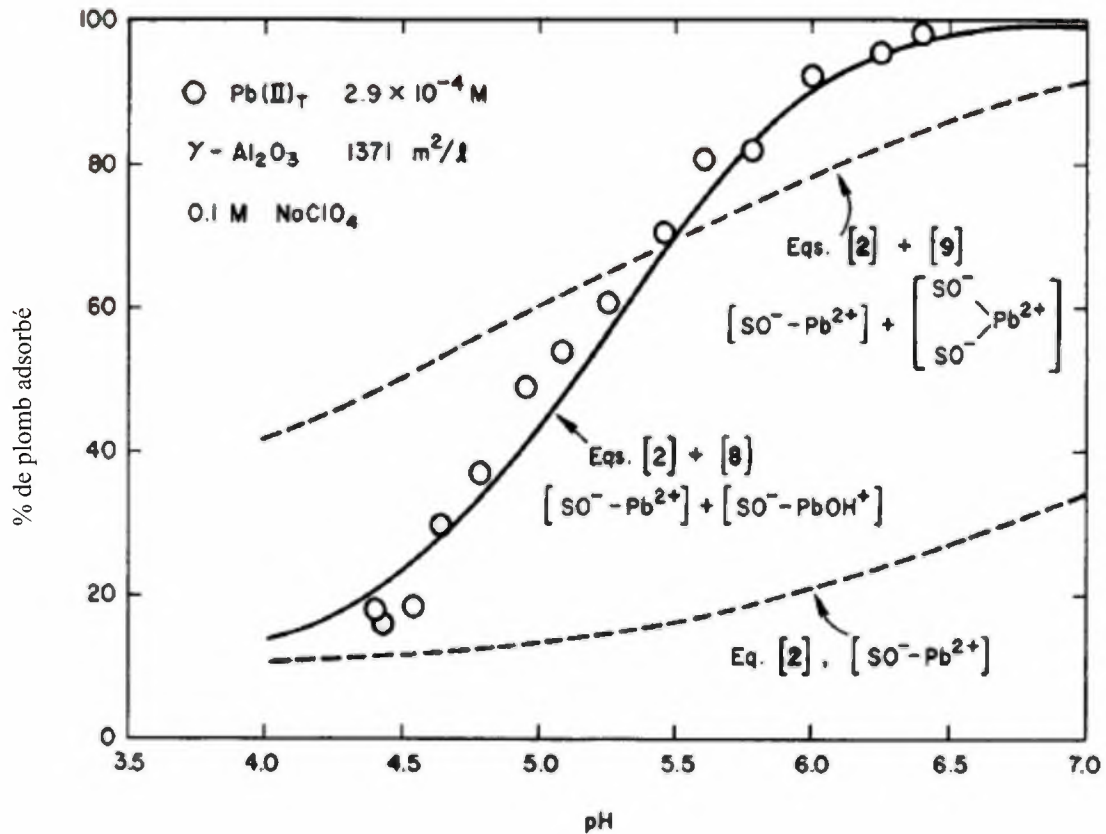


Figure 49 : Adsorption du Pb (II) sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans NaClO_4 (0,1 M). Les points en cercle sont des points expérimentaux et les courbes en pointillé sont des courbes théoriques en considérant les différentes réactions de surface du plomb avec l'adsorbant (selon Hohl et Stumm (1976) cité par Davis et Leckie (1978)).

Comme dans le cas des argiles, afin d'estimer la contribution de l'élimination du plomb par précipitation sous forme d'oxydes ou d'hydroxyde, nous avons essayé de tracer l'évolution du rendement d'élimination du plomb par chaque adsorbant et dans chaque milieu de dilution en tranchant la valeur du rendement d'élimination du plomb correspondant pour chaque pH sans présence de l'adsorbant (figure 50). Nous pouvons constater que les trois oxydes métalliques adsorbent efficacement le plomb à pH 6 en eau distillée et à pH 7 en eau de Guedila. Au-delà de ces valeurs du pH, il se produit une diminution du rendement d'élimination du plomb.

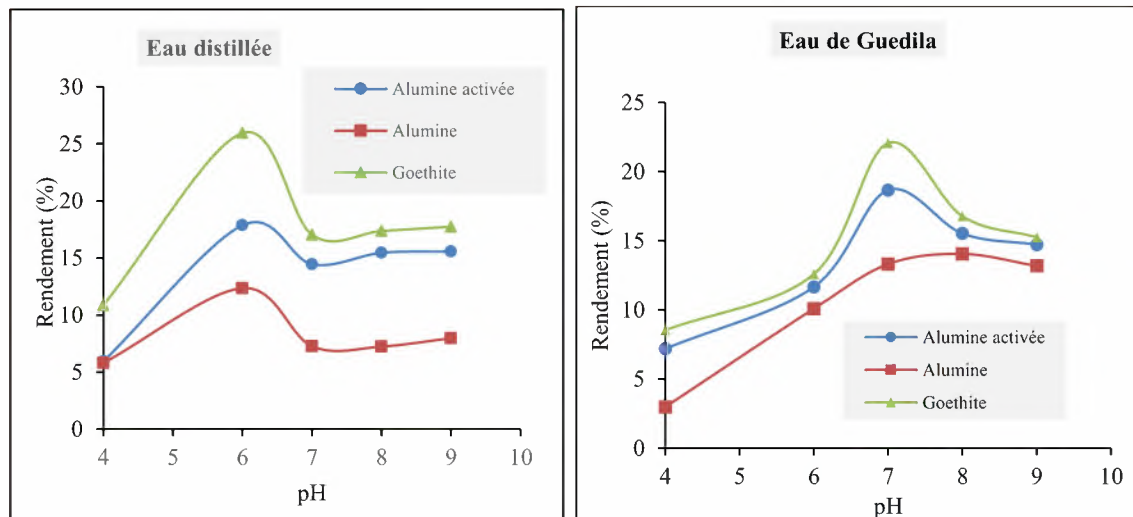


Figure 50 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur les oxydes métalliques en tranchant la contribution de la précipitation ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

III.3. Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du plomb en solutions synthétiques par adsorption sur les oxydes d'aluminium étant l'alumine et l'alumine activée et sur la goethite.

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination du plomb est assez courte en milieu minéralisé et en eau distillée car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 20 minutes à 30 minutes selon le milieu de dilution et selon l'adsorbant. La minéralisation du milieu contribue à l'amélioration du rendement ($R(\%)$) et $R(\%) \text{ eau distillée} < R(\%) \text{ eau de Guedila}$.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du plomb sur chaque adsorbant. De plus, la diffusion intra particule se manifeste lors de la cinétique d'adsorption et elle s'effectue en deux étapes différentes.
- Dans l'intervalle de concentration initiale du plomb allant de 1 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,2 g/l), l'efficacité du traitement subit une nette diminution.
- Quel que soit le milieu de dilution testé, les rendements d'élimination du plomb (10 mg/l) augmentent avec l'augmentation de la dose de l'oxyde métallique introduit dans la gamme 0,1 à 2 g/l. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

- Le pH est un paramètre important qui contrôle l'adsorption des ions plomb sur les oxydes métalliques testés. Le procédé est plus efficace à pH basique.

L'étude que nous avons réalisée a montré d'une part que les trois oxydes métalliques testés présentent des capacités d'adsorption du plomb considérables et la goethite semble être sensiblement plus efficace que l'alumine activée et l'alumine.

Chapitre 4:
Synthèse des résultats des essais
d'adsorption

IV.1. Introduction

Comme nous l'avons constaté dans les chapitres II et III (partie II), l'élimination du plomb a été réalisée par utilisation de trois argiles séparément (bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem et le kaolin) et de trois oxydes métalliques (alumine, alumine activée et la goethite).

Dans ce chapitre, il nous a paru utile de faire un récapitulé de tous les résultats obtenus. Ceci nous permettra de juger la capacité sorptionnelle des adsorbants employés et les paramètres influençant cette capacité pour ces supports.

IV.2. Cinétique d'adsorption

Les essais d'adsorption du plomb ont été effectués dans des solutions synthétiques en eau distillée et en eau de Guedila. La concentration initiale en plomb a été fixée à 10 mg/l et la dose introduite pour chaque adsorbant était de 0,2 g/l. Le récapitulé des résultats d'adsorption du plomb est présenté sur les figures 51 et 52.

De tous ces résultats nous remarquons que les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas des argiles spécialement la bentonite de Maghnia en eau distillée et la bentonite de Mostaganem en eau de Guedila.

Le temps d'équilibre est plus court en eau distillée qu'en milieu plus minéralisé (eau de Guedila). Il reste dans l'ensemble non long pour tous les adsorbants et dans les deux milieux de dilution (18 minutes à 30 minutes). Au-delà du temps d'équilibre on a remarqué un phénomène de désorption, caractérisé par une diminution du rendement d'élimination du plomb due à un relargage de l'adsorbant d'une partie des ions Pb^{2+} retenus à sa surface. Ce relargage est très important dans le cas de l'alumine activée et de l'alumine.

Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du plomb sur les adsorbants testés. De plus, le modèle de *Weber et Morris* a montré que la diffusion intra particule se manifeste lors de la cinétique d'adsorption et elle s'effectue en deux étapes différentes.

L'efficacité d'adsorption du plomb a varié dans l'ordre suivant :

En eau distillée : R(%) B.Maghnia > R(%) B.Mostaganem > R(%) Kaolin R(%) > Goethite R(%) > Alumine R(%) > Alumine activée

En eau de Guedila : R(%) B.Mostaganem > R(%) B.Maghnia > R(%) Kaolin > R(%) Goethite R(%) > Alumine activée > R(%) Alumine

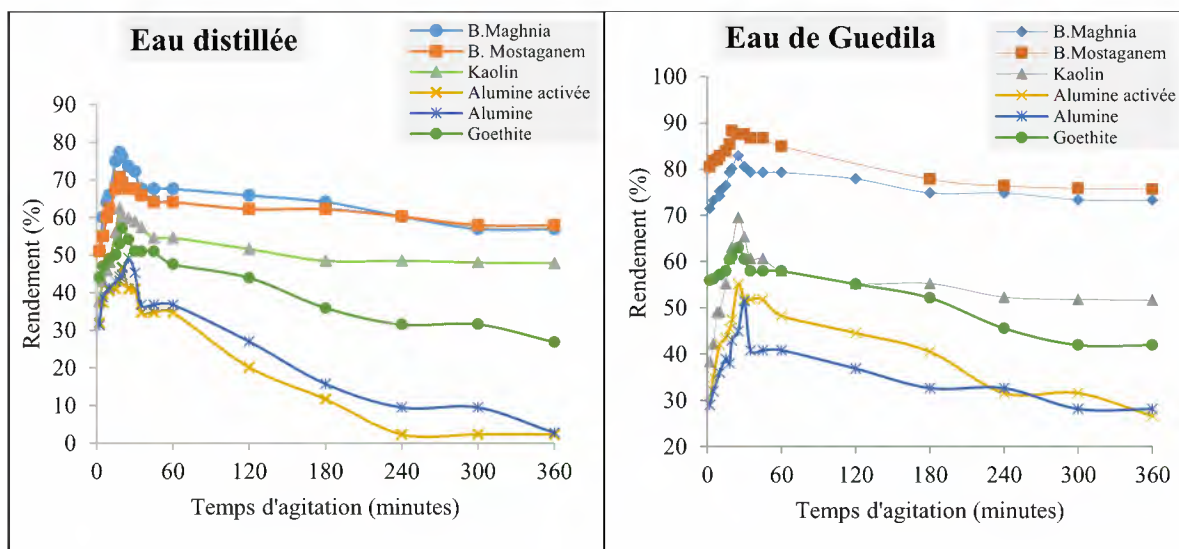


Figure 51: Evolution du rendement d'élimination du Pb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) en fonction du temps d'agitation dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

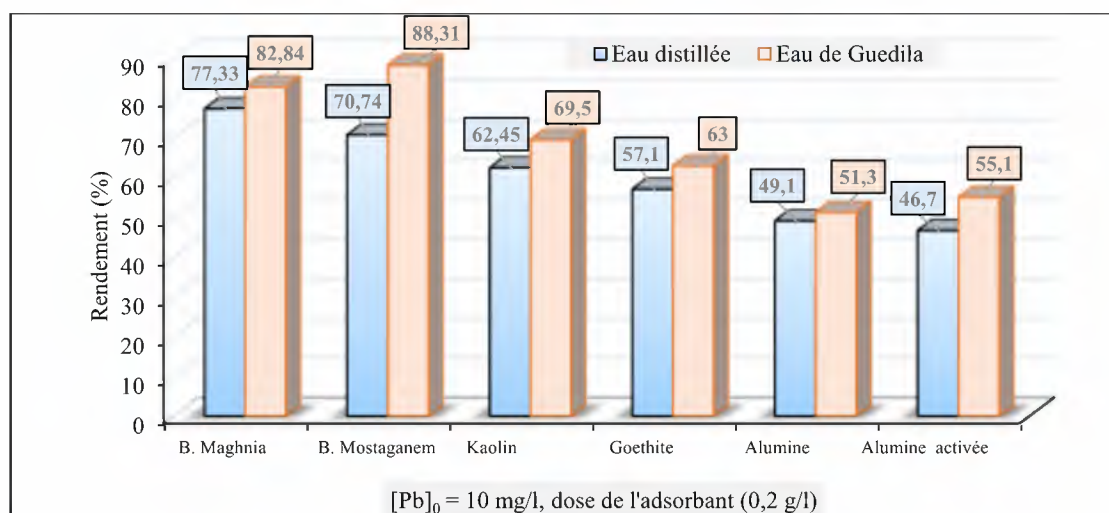


Figure 52 : Comparaison entre les rendements optimaux de la cinétique d'adsorption du plomb obtenu pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.

En faisant une comparaison entre les surfaces spécifiques des adsorbants testés (tableau 22), nous pouvons dire que la surface spécifique n'est pas un facteur limitant de l'efficacité de l'adsorption. Car bien que l'alumine activée possède une surface spécifique plus élevée (155 m²/g) que les autres adsorbants, son efficacité est minimale dans l'élimination du plomb surtout dans le cas de traitement en eau distillée. Ceci revient à la constitution de l'adsorbant et son affinité aux ions Pb²⁺.

Tableau 22 : Surface spécifique des adsorbants utilisés dans les essais d'élimination du plomb

Adsorbant	B.Maghnia	B.Mostaganem	Kaolin	Goethite	Alumine	Alumine activée
Surface spécifique (m ² /g)	80	65	19,8	20,5	36,5	155

Les rendements d'élimination du plomb sont améliorés avec l'augmentation de la minéralisation du milieu de dilution selon l'ordre suivant :

R (%) eau distillée (conductivité 3 à 5 µS/cm) < **R (%) eau de Guedila** (conductivité 520 µS/cm)

Ce résultat permet de suggérer que la minéralisation totale a un effet sur l'amélioration de rétention du plomb sur l'adsorbant. Pour plus de confirmation, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du plomb sur la bentonite de Mostaganem en solutions synthétique d'une eau du forage de Jardin London (ville de Biskra), eau fortement minéralisée, et d'une eau faiblement minéralisée étant l'eau minérale commercialisée de Guedila (située à Djamourah – wilaya de Biskra) (tableau 23). On peut distinguer clairement que la minéralisation totale de l'eau brute présentée par la mesure de la conductivité influe positivement sur l'amélioration du rendement d'élimination du plomb. Une eau contenant de plus fortes teneurs en Ca²⁺, Mg²⁺ et Na²⁺ permet probablement une amélioration de l'efficacité du traitement.

Tableau 23 : Comparaison entre l'efficacité de l'élimination du plomb par adsorption sur la bentonite de Mostaganem dans des milieux de minéralisation différente ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	$[Ca^{2+}]_0$ (mg/l)	$[Mg^{2+}]_0$ (mg/l)	$[Na^+]_0$ (mg/l)	Teneur résiduelle en Pb^{2+} (mg/l)	Rendement d'élimination du plomb (%)	Temps d'équilibre (minutes)
Eau distillée	3	-	-	-	2,93	70,70	18
Eau de Guedila	520	78	83	23	1,17	88,30	20
Eau de forage (Jardin London)	5690	125	175	390	0,00054	99,995	20

Afin de vérifier l'effet de la présence des éléments minéraux de charge positive comme le Ca^{2+} , Na^+ et le Mg^{2+} , nous avons réalisé des essais de l'élimination du Pb^{2+} par adsorption sur la bentonite de Mostaganem à titre de choix en solutions synthétiques d'eau distillée. Ceci en présence individuelle de chaque élément minéral.

Selon les résultats présentés sur la figure 53, on peut constater que le rendement d'élimination du plomb a subi une légère amélioration en augmentant la teneur initiale en Ca^{2+} et en Mg^{2+} . Cette augmentation est moins faible en augmentant la teneur en sodium. L'amélioration des rendements d'élimination du plomb est accompagnée par une élimination de l'élément minéral présent. Ce qui permet de supposer que l'élimination du plomb peut se faire également par complexation à la surface de l'adsorbant entre l'élément métallique et l'ion Pb^{2+} .

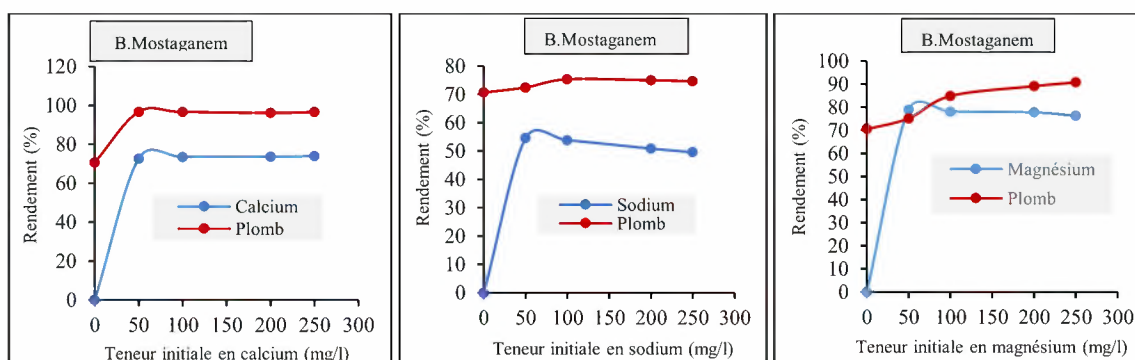


Figure 53 : Evolution du rendement d'élimination du plomb en présence du calcium, sodium et magnésium en eau distillée ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de la bentonite de Mostaganem = 0,2 g/l, temps d'agitation = 18 minutes).

IV.3. Effet de la teneur initiale en plomb

Les essais ont été réalisés pour des teneurs initiales en plomb variant de 1 à 100 mg/l et en présence d'une dose de 0,2 g/l de l'adsorbant.

Les courbes de la figure 54 représentent la même allure. L'augmentation de la teneur initiale en plomb est accompagnée d'une diminution considérable du rendement d'élimination du plomb. Ceci a été dû au fait de la saturation des sites d'adsorption de l'argile ou de l'oxyde métallique.

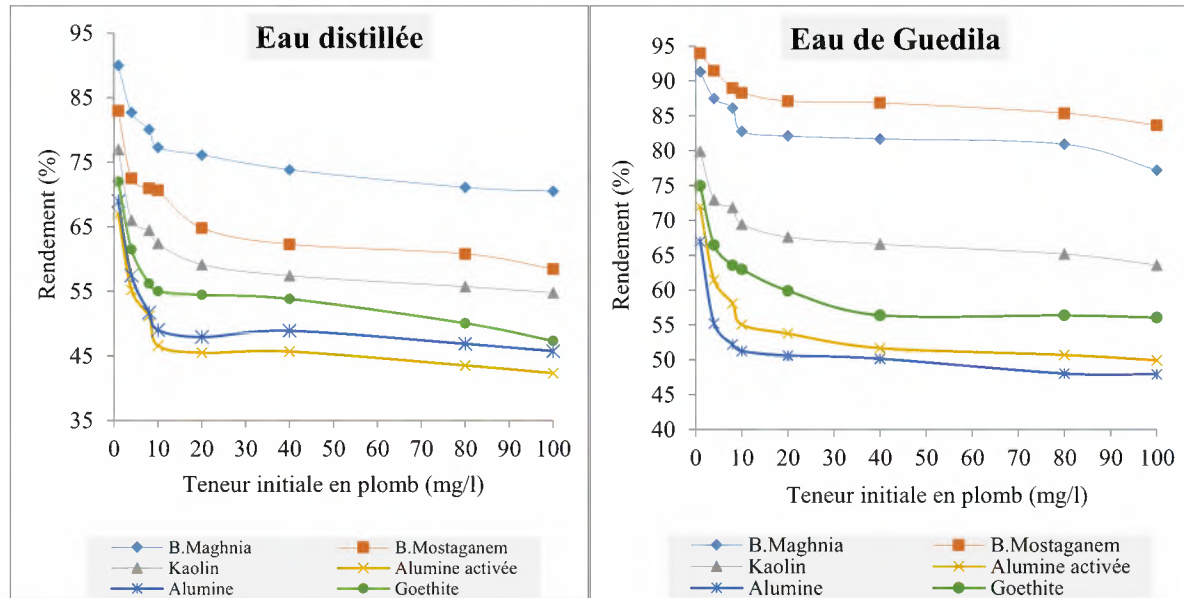


Figure 54 : Evolution de l'efficacité de traitement par chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en Pb dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

En se référant toujours aux résultats de la figure 54 pour une teneur initiale faible en plomb (1 mg/l) l'efficacité des adsorbants est importante. Malgré ce résultat, la teneur résiduelle en plomb reste supérieure à la norme (0,01 mg/l) (figure 55).

Ce résultat permet de penser au fait que le procédé nécessite d'utiliser une dose plus élevée que 0,2 g/l en adsorbant pour traiter des eaux polluées en plomb.

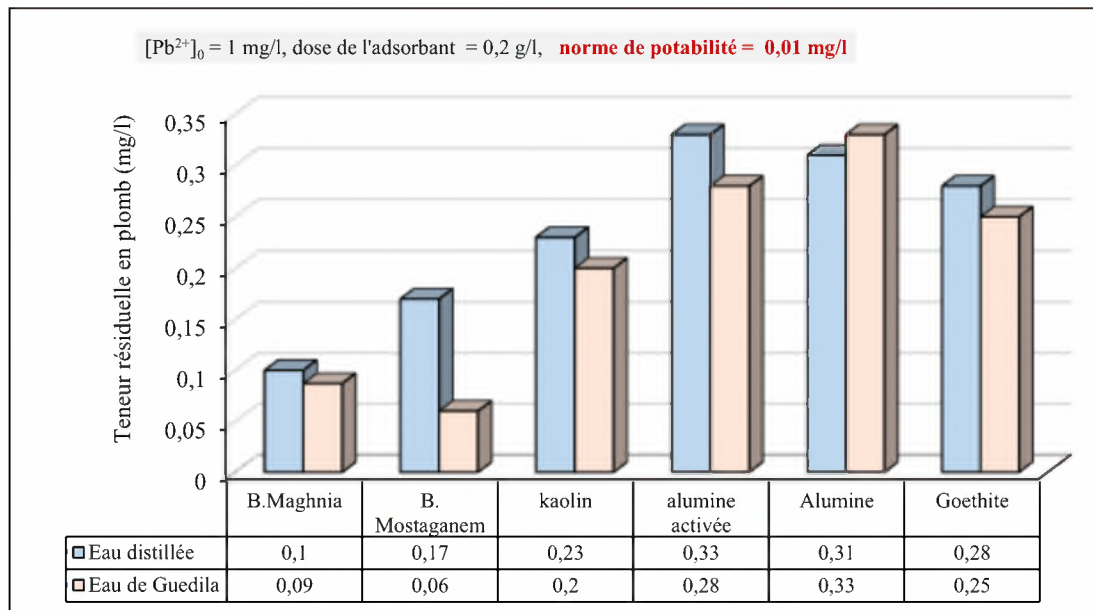


Figure 55 : Teneurs résiduelles en plomb au temps d'équilibre dans les deux milieux de dilution (dose de l'adsorbant = 0,2 g/l).

IV.4. Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons étudié, dans les deux milieux de dilution (eau distillée et eau de Guedila), l'effet de la dose de chaque adsorbant (0,1 à 2 g/l), en fixant la teneur initiale en plomb à 10 mg/l. Le temps d'agitation a été fixé selon le temps d'équilibre obtenu lors des essais de la cinétique d'adsorption pour chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant.

Les résultats obtenus et présentés dans la figure 56 montrent que plus la dose de l'adsorbant augmente on observe une augmentation du rendement dans les deux milieux de dilution et pour tous les adsorbants. Ce qui mène à dire que l'augmentation de la dose d'adsorption permet de mettre en disposition plus de sites d'adsorption pour les ions Pb²⁺. Les rendements d'élimination du plomb augmentent rapidement pour une dose de l'adsorbant variant entre 0,1 g/l et 1 g/l. Au-delà ils varient légèrement et sont pratiquement très proches à 2g/l. Ce qui mène à conclure que le traitement est efficace pour les six adsorbants testés à des doses élevées.

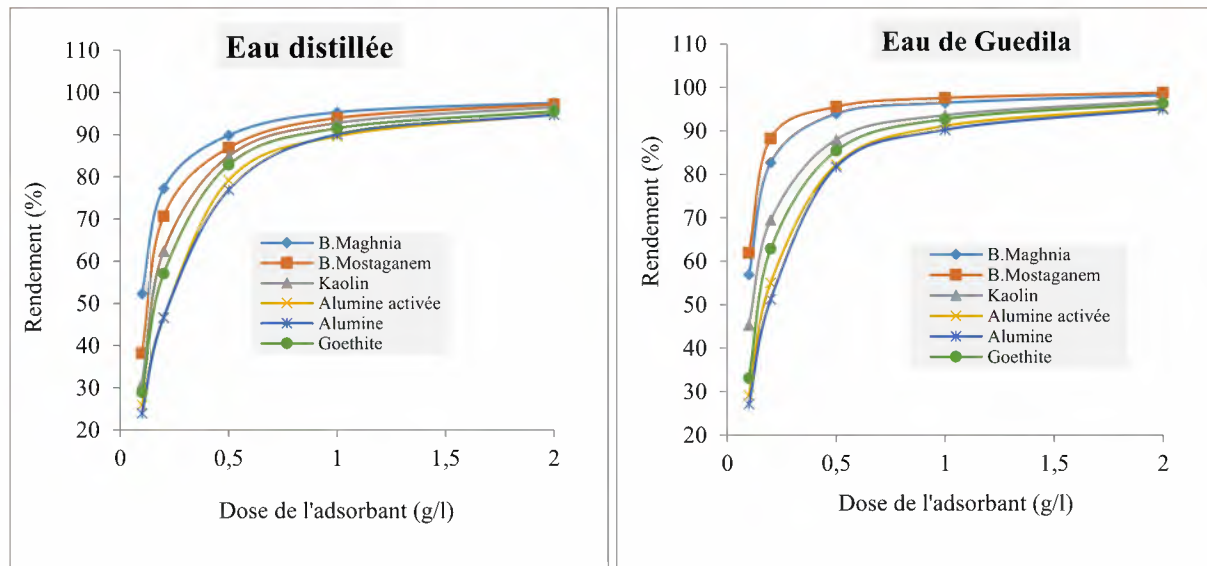


Figure 56 : Evolution des rendements d'élimination du plomb ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution.

Pour une dose de 2 g/l de chaque adsorbant, nous avons comparé les teneurs résiduelles en plomb dans les deux milieux de dilution à la norme de potabilité ($10 \mu\text{g/l}$) (figure 57). Nous pouvons remarquer que ces teneurs résiduelles en plomb restent supérieures à la norme. Ce résultat mène à confirmer que ce type de traitement est plus efficace pour des teneurs initiales faibles en Pb^{2+} ($< 10 \text{ mg/l}$) et des doses élevées en adsorbant.

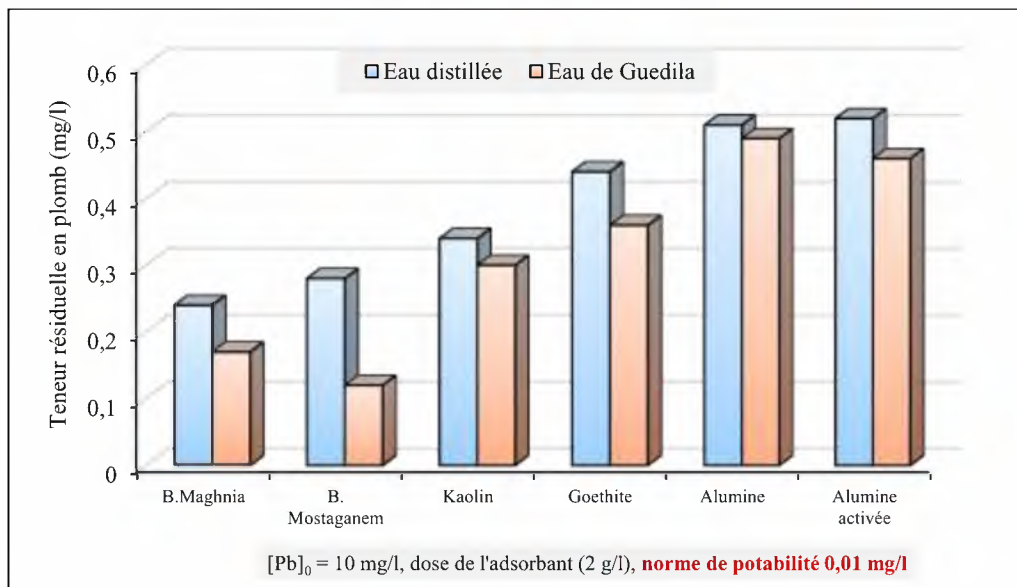


Figure 57 : Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenues dans chaque milieu de dilution et pour chaque adsorbant ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$; dose de l'adsorbant = 2 g/l).

Nous avons utilisé les lois de Freundlich et de Langmuir pour exploiter les résultats obtenus dans les deux milieux de dilution. Cette exploitation a été réalisée en considérant des doses variables de l'adsorbant (0,1 à 2 g/l) et une teneur initiale en plomb égale à 10 mg/l.

Les résultats ont illustré une bonne linéarité des lois de Freundlich et de Langmuir, ce qui a permis de vérifier que ces deux modèles sont applicables et que les rendements d'élimination du plomb quel que soit le milieu de dilution varient dans le même sens avec les deux modèles. On a constaté également une meilleure capacité d'adsorption (q_m) dans le cas où le milieu de dilution est plus minéralisé (Eau de Guedila) (tableau 24).

Tableau 24: Capacité maximale d'adsorption de Langmuir pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 2 g/l).

Adsorbant	B.Maghnia		B.Mostaganem		Kaolin		Goethite		Alumine		Alumine activée	
	D	G	D	G	D	G	D	G	D	G	D	G
q_m de Langmuir (mg/g)	142,86	200	66,67	294,12	54,35	97,09	62,89	68,97	47,85	62,11	40,16	55,87

D : Eau distillée, G : Eau de Guedila

IV.5. Effet du pH

Dans les deux milieux de dilution, nous avons étudié l'effet du pH de traitement, sur l'élimination du cation métallique à 10 mg/l et en présence de 0,2 g/l de l'adsorbant, dans la gamme allant de 4 à 9.

Sur la figure 58, nous pouvons constater une amélioration de l'adsorption du plomb chaque fois que le pH croît. Le rendement semble être appréciable à pH égal à 9.

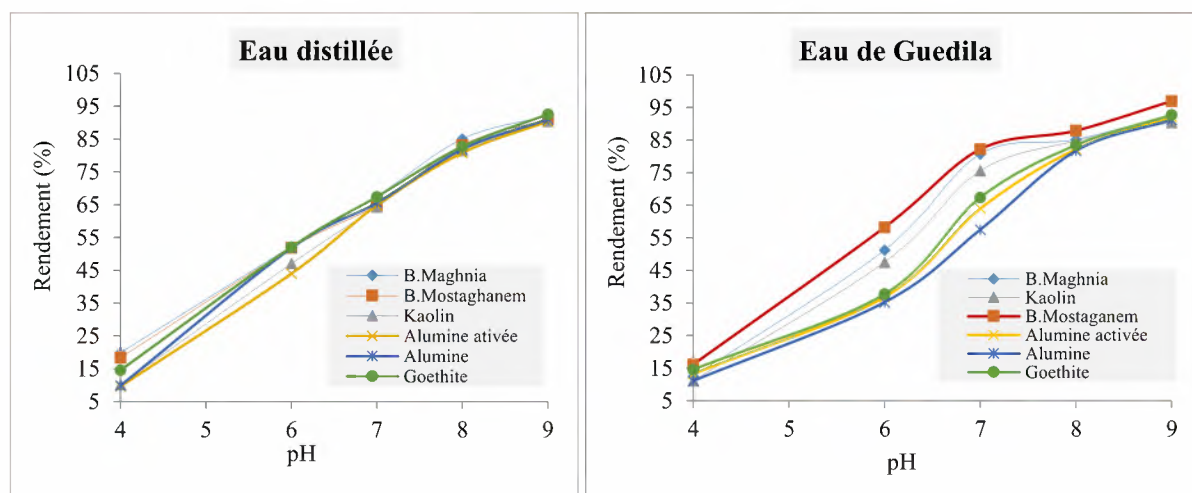


Figure 58 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du plomb par adsorption sur chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = $0,2 \text{ g/l}$).

IV.6. Conclusion

Il en ressort de ce chapitre que les essais expérimentaux réalisés ont montré que l'efficacité d'élimination du plomb varie selon l'adsorbant utilisé, les paramètres réactionnels et la minéralisation du milieu aqueux vue la variation des mécanismes mis en jeu.

Le temps d'équilibre est plus court en eau distillée qu'en milieu plus minéralisé (eau de Guedila). Il reste dans l'ensemble non long pour tous les adsorbants et dans les deux milieux de dilution (18 minutes à 30 minutes). Au-delà du temps d'équilibre on a remarqué un phénomène de désorption.

Le procédé nécessite d'utiliser une dose plus élevée que $0,2 \text{ g/l}$ en adsorbant pour traiter des eaux polluées en plomb.

Une amélioration de l'adsorption du plomb est obtenue chaque fois que le pH croît. Le rendement semble appréciable à pH égal à 9.

L'efficacité d'adsorption du plomb a varié dans l'ordre suivant :

En eau distillée : $R(\%) \text{ B.Maghnia} > R(\%) \text{ B.Mostaganem} > R(\%) \text{ Kaolin} > R(\%) \text{ Goethite} > R(\%) \text{ Alumine} > R(\%) \text{ Alumine activée}$

En eau de Guedila : $R(\%) \text{ B.Mostaganem} > R(\%) \text{ B.Maghnia} > R(\%) \text{ Kaolin} > R(\%) \text{ Goethite} > R(\%) \text{ Alumine activée} > R(\%) \text{ Alumine}$

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était de tester l'efficacité de trois argiles, le kaolin et deux bentonites algériennes (de Maghnia et de Mostaganem), et de trois oxydes métalliques (goethite, alumine et alumine activée) pour la rétention du plomb en solutions synthétiques.

L'étude bibliographique, compilée en deux chapitres, a permis dans le premier chapitre de faire une synthèse bibliographique sur le plomb. Elle concerne ces propriétés physiques et chimiques, ses effets sur la santé et sa présence dans l'environnement et dans les eaux. Il en ressort que cet élément métallique peut présenter une toxicité potentielle pour la santé du consommateur même s'il est consommé à très faible concentration.

Dans le deuxième chapitre il nous a été possible de passer en revue les données théoriques de l'adsorption et les modèles utilisés pour décrire et de calculer les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène. Puis nous avons décrit les résultats de certains travaux rapportés dans la littérature, où cette technique est mise en œuvre en utilisant les argiles et les oxydes métalliques.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée a été structurée en quatre chapitres. Au cours de l'étude expérimentale, nous avons testé l'efficacité de l'adsorption du plomb sur chaque adsorbant en solutions synthétiques d'eau distillée et d'une eau minéralisée (eau de Guedila).

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés pour l'élimination du plomb en solutions synthétiques par adsorption sur des argiles (bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaganem et le kaolin) ont montré que :

- L'élimination du plomb est assez rapide en milieu minéralisé qu'en eau distillée car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 18 minutes à 25 minutes selon le milieu de dilution et selon l'adsorbant.
- Le modèle pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du plomb sur les argiles étudiées. De plus, le modèle de diffusion intraparticule se manifeste lors de la cinétique d'adsorption et elle s'effectue en deux étapes différentes.
- Dans l'intervalle de concentration initiale du plomb allant de 1 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,2 g/l), l'efficacité du traitement subit une nette diminution.

- Les rendements d'élimination du plomb (10 mg/l) augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 2 g/l. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.
- Les meilleurs rendements d'élimination du plomb sont obtenus à pH basiques.
- Quel que soit le paramètre réactionnel étudié, les rendements d'élimination du plomb sont améliorés avec l'augmentation de la minéralisation du milieu de dilution selon l'ordre suivant :

R (%) eau distillée < R (%) eau de Guedila

Les essais expérimentaux que nous avons consacrés à l'élimination du plomb en solutions synthétiques par adsorption sur les oxydes métalliques (l'alumine, l'alumine activée et la goethite) ont montré que :

- L'élimination du plomb est assez courte en milieu minéralisé qu'en eau distillée car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 20 minutes à 30 minutes selon le milieu de dilution et selon l'adsorbant.
- L'efficacité d'élimination du plomb s'améliore avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 2 g/l.
- Dans l'intervalle de concentration initiale du plomb allant de 1 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,2 g/l), l'efficacité du traitement subit une nette diminution.
- Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.
- Le procédé est plus efficace à pH basique car le pH est un paramètre important qui contrôle l'adsorption des ions plomb sur les oxydes

L'étude que nous avons réalisée a montré d'une part que les trois oxydes métalliques testés présentent des capacités d'adsorption du plomb considérables et la goethite semble être sensiblement plus efficace que l'alumine activée et l'alumine. D'autre part les argiles surtout la bentonite semble être la plus efficace parmi les adsorbants testés.

L'efficacité d'adsorption du plomb a varié dans l'ordre suivant :

En eau distillée : R(%) B.Maghnia > R(%) B.Mostaganem > R(%) Kaolin R(%) > Goethite R(%)
>Alumine R(%) > Alumine activée

En eau de Guedila : R(%) B.Mostaganem > R(%) B.Maghnia > R(%) Kaolin > R(%) Goethite R(%)
>Alumine activée > R(%) Alumine

Concernant les suggestions pour compléter l'étude expérimentale, il serait intéressant :

- D'étudier en solutions synthétiques l'influence d'autres paramètres tels que la minéralisation totale, la présence d'autres métaux lourds comme le zinc et le cadmium et la présence de la matière organique.
- De traiter des eaux naturelles ou des eaux de rejets industriels polluées par le plomb.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- **Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T.Z., Gaid A. (1987).** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles. Cas du Cd (II) et du Zn(II), Rev. Sci. Eau., Vol 3 (2), pp.33 - 40.
- **Abdel-Samad H., Watson P.R (1998).** An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α -FeOOH). Applied Surface Science, Vol, 136 , 46–54.
- **Abdus-Salam N., Adekola F. A (2005)** the influence of ph and adsorbent concentration on adsorption of lead and zinc on a natural goethite. african journal of science and technology (ajst) Science and Engineering Series Vol. 6, No. 2, 55 – 66.
- **Alloway B (1995).** Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed.
- **Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M R L Germain (2001).** Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. J. African journal of science and technology, 2, 1-7.
- **Baali F., Rouabhia A., Kherici N., Djabri L., Bouchaou L., Hani A (2007).** Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérien), Estudios Geológicos, Vol 63, N°2, 127-133.
- **Balistrieri I.S., Murray J.W (1982).** The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater, Geochimica ei Cosmochimico Actn. Vol. 46, I253 – 1265.
- **Balistrieri L.S, Murray J.W (1983).** Metal-solid interactions marine environment; Estimating apparent equilibrium binding constants. Geochim Cosmochim Acta 47; 1091-1098.
- **Banadda B (2002).** Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées cas du cadmium, du mercure et du plomb, Rapport final, Etude RECORD N° 00-0220/1A, LAEPSI INSA de Lyon.
- **Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F (1988).** Active Carbon, New York.
- **Beaudry J.P (1984).** Traitement des eaux, Edition le griffon d'argile, Québec.
- **Belhadj Z (2017).** Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la wilaya de Skikda, thèse de doctorat en sciences en sciences hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Belkhiri L., Mouni L., Tiri .A (2012).** Water–rock interaction and geochemistry of groundwater from the Ain Azelaquifer, Algeria. Environ GeochemHealth. 34:1–13 DOI 10.1007/s10653-011-9376-4.

- **Belli N., Mesbah L., Chebab S., Tekouk M., leghouchI. E (2010).** Stress oxydant induit par la co exposition au plomb et au cadmium : deux contaminants des eaux souterraines de Oued Nil (Jijel - Algérie), Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, n° 3, 289-301.
- **Bendjama K., Morakchi H., Meradi A., Boukari T., Chouchane B., Belaabed E., Djabri. L (2011).** Caractérisation des matériaux biologiques issus d'un écosystème naturel «PNEK » situe au nord-est de l'Algérie. J.Soc.Alger.Chim, 21(1), 45-58.
- **Benhamza M., Picard-Bonnaud .F (2013).** Contamination Par Les Polluants Metalliques Des Eaux De La Region D'azzaba - Nord Est Algerien Evaluation Du Risque Sante Du Hg, Du Pb et de l'As, Le Séminaire International sur L'Hydrogéologie et l'Environnement5 - 7 Novembre. Ouargla, Algérie
- **Benjamin M. M., Leckie J. 0 (1981).** A conceptual model for metal ligand-surface interactions during adsorption. Environ. Sci. Tech. 15, 1050-1057.
- **Bernard M (1994)** .Cours de chimie minérale, 2^{ème} édition DUNOD Paris. ISBN : 2100020676,9782100020676.
- **Bodek I., Lyman W., Reehl W., Rosenblatt D (1988).** Environmental Inorganic Chemistry : Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway.
- **Boeglin J.C (2001).** Lutte contre la pollution de l'eau : Inventaire des traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris (France).
- **Boucenna F (2009).** Cartographie par les différentes méthodes de Vulnérabilité a la pollution d'une nappe côtière cas de la plaine alluviale de l'oued DJENDJEN (Jijel, nord-est algérien), mémoire de magister, en Hydrogéologie environnemental et modélisation,université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- **Caillère S., Hénin S., Rautureau M (1982).** Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II. Edition Masson.
- **Calvet R (2003).** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris.
- **CAP., INH (2005).** Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé) Royaume du Maroc.
- **Cardot C (1999).** Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris.
- **Cazenave A., Nerem S (2002).** Redistributing earth's mass. Science, 297, 783- 784.
- **Chouchane T (2009).** Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat en chimie. Université de Annaba.

-
- **Chouchane T., Chouchane S., Boukari A., Mesalhi A (2015).** Adsorption d'un mélange binaire «plomb-nickel» par le kaolin Adsorption of binary mixture « Lead Nickel» by kaolin. *J. Mater. Environ. Sci.* Vol 6 , n°4, 924-941.
 - **Churchill D. M., Mavinic D. S., Neden D. G., MacQuarrie D. M (2000).** The effect of zinc orthophosphate and pH alkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water, *Can. J. Civ. Eng.*, 27, 33-43.
 - **CIRC (Centre international de recherche pour le cancer) (2002).** Overall evaluations of cancirogenecity to humain Accessible à: <http://monographs.iarc.fr/monoeval/crthall.html>
 - **Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G., Dorward-King E (2000).** Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environ Toxicol Chem*, 19, 3, 600-607.
 - **Coulson J.M., Richardson. J.F (1979).** *Chemical Engineering*, vol 3 2nd Edition.
 - **Cuney T., Boulais C., Olichon D., Ledrans M., Rudelle D., Brunot J., Delolme H (2002).** évaluation et surveillance de l'exposition au plomb des militaires. français à Mitrovica, Kosovo. p 165. BEH n° 34.
 - **Davis J. A., Leckie J. O (1978).** Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Col. Interface Sci.* Vol 67, N° 1, 90- 107.
 - **Debieche T.H (2002).** Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle. Thèse doctorat u. f. r. des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté.
 - **Dechow F. J (1989).** *Separation and purification techniques in biotechnology.* Noyes Publications.
 - **Degremont E.G (1996).** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
 - **Dejardins R (1997).** « le traitement des eaux », 2^{eme} édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
 - **Demirbas A, Sari A., Isildak O (2006).** Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite." *Journal of Hazardous Material.* 135(1-3), pp. 226-231. *J. hazardous Materials B*, 135, 226-231.
 - **Deng L., Shi Z (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022.
-

- **Desnous S (1998).** Le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. Dues, DEP, univ. Picardie, Amiens, 52 p.
- **Dib S., Boufatit M. (2009).** Equilibrium study of adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution onto Algerian bentonite clay, Desalination and water treatment, N°5, 106-110.
- **Djebbar M (2014).** Argile de Maghnia : purification et Adsorption de polluants. Thèse de Doctorat en chimie, Université d'Oran.
- **Do. D. D. (1998).** Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press.
- **Douard P., Lebental B (2013).** Plomb et qualité de l'eau potable, Analyse et évaluation de l'efficacité des actions engagées pour respecter la future limite de qualité de 10 $\mu g/l$ de plomb dans l'eau du robinet et propositions d'actions. Rapport n° 008435-01, Conseil général de l'environnement et du développement durable. France.
- **DU E., YU S., Zuo L., Zhang J., Huang X., Wang Y (2011).** Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. Applied Clay Science, n° 51, 94–101
- **Dubus. (1997).** La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. ISSN 1245 -222X. Numéro III3.
- **Duchaufour Ph (1995).** Pédologie. Sol, Végétation, Environnement. Abrégés Masson, 4ème édition. 324p.
- **DVGW (Deutscher Verein des GAS-undWasserfaches) (1985).** Daten und informationen Zn Wasserinhaltsstoffen. Partie 1. Allemagne : E.V. édition.
- **Elabed A. (2007).** Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.
- **Emam A.A., Ismail L.F.M., Abdelkhaled M.A., Rehan A (2016).** Adsorption study of some heavy metal ions on modified kaolinite clay, International Journal Of Advancement In Engineering Technology, Management and Applied Science, Vol 3, N° 7, 152-163.
- **Encarta en cyclopédia deluxe. (2002).**
- **ENOF (2005).** Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaghanem (M'zila), Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.
- **Errais E. (2011).** Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France.

-
- **Flogeac K. (2004).** Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques thèse de doctorat en Sciences, spécialité chimie université de Reims Champagne-Ardenne.
 - **Forbes EA., Posner AM., Quirk J.P (1976).** the specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. *J Soil Sci* 27, 154-166.
 - **Gherbi N. (2008).** Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
 - **Giammar D. E., Hering J. G (2001).** Time scales for sorption-desorption and surface precipitation of uranyl on Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 332 –3337.
 - **GQ (Gouvernement du Québec) (2001).** Règlement sur la qualité de l'eau potable, L.R.Q., c. Q-2, r.18.1.1.
 - **Grossl P. R., Eick M., Sparks D. L., Goldberg S., Ainsworth, C. C (1997).** Arsenate and chromate retention mechanisms on Goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure – jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 321 – 326.
 - **Guignard D. (1992).** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
 - **Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T (1966).** Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 5, 212-223.
 - **Hamane D., Bendjama Z (2007).** GPE2007 Lead(II) adsorption on bentonite, Récents progrès en Génie des Procédés, N°94, 1-11
 - **Hamdaoui O, Naffrechoux E. (2007)** .Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.* 147 401–411.
 - **Harter R.D (1983).** Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel soil. *SOC, Am jour*, N° 47, 47-51.
 - **Hefne J.A., Mekhemer W.K., Alandis N.M., Aldayel O.A., Alajyan T (2008).** Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb(II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite, *International Journal of Physical Sciences*, Vol 3, N° 11, 281-288.
 - **Hewitt C.N., Rashed M.B (1988).** Organic lead compound in vehicles. Exhaust. *Apple. organomet. Chem* 2, 25-100.
-

- **Ho Y.S., Mckay G, (1998).** Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE, Vol 76 (Part B)*, pp. 332-340.
- **Ho Y.S., NgJ Y., Mckay G (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods, Vol. 29 (2)*, pp.189-232.
- **Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C (2005).** Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology, 96*, pp.1285–1291, doi:10.1016/j.biortech.2004.10.021.
- **Hohl H., Stumm W. (1976).** Interaction of Pb^{2+} with hydrous γ -Al(OH)₃. *J. Colloid Interface Sci. 55*, 281-288.
- **Houma F., Bachari N.E.I., Mennad M (2012).** Intégration des données multi sources pour l'étude d'état de la pollution de la baie d'Alger. *Compte rendu du Séminaire Conjoint Algérie-Japon sur la Pollution marine due aux activités sur terre. JICA, MATE et ONEDD, Coopération Algéro-Japonaise, 24-25 Avril 2012, Alger.*
<http://monographs.iarc.fr/monoeval/crthall.html>.
- **ICSC (International chemical safety card) (1991).** Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).
- **INRS (Institut de Recherche et de Sécurité) (1998).** Plomb et composés minéraux. Tirés à part des Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 1^{er} trimestre, n° 170-FT n° 59, 8p.
- **INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale) (1999).** Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé. Paris : INSERM, p 461 -210.
- **INSPQ (2003).** Plomb, Groupe scientifique sur l'eau, Fiche Plomb, 3-14.
- **Jiang M. Q., Wang Q. P., Jin X. Y., Chen Z .L (2009).** Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials, n° 170*, 332–339.
- **JORA (2011).** Journal officiel de la république algérienne n° 34, 17 Rajab 1432, 19 juin.
- **José S., Rojo F., Rodr (2009).** Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *Journal of Hazardous Materials 164* -182–194.
- **Kabata A., Pendias H (1992).** Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed.
- **Kadouche S (2013).** Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat en chimie appliquée, université Tizi Ouzou, Algérie.

- **Kasprzyk-Hordern B (2004)**. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, Vol 110, issue 1-2, 19 - 48.
- **Keller J. U., Staudt R (2005)**. Gas adsorption equilibria, *Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Springer science + Business Media, Inc, Boston, United States of America.
- **Kerbachi R., Oucher N., Bitouche A., Berkouki N., Demri B., Boughedaoui B., Joumard R (2009)**. Pollution par les particules fines dans l'agglomération d'Alger, Colloque international Environnement et transports dans des contextes différents, Ghardaïa, Algérie, 16-18 fév. Actes, ENP ed, Alger, p. 31-40.
- **Kerboub D., Fehdi C (2014)**. Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux souterraines : cas de la région d'El Kantar, Sud-Est Algérien, *Afrique science* 10- 127 – 138.
- **Khelfaoui H., Chaffai H., Hani A., Laouar. R (2012)**. Impacts des rejets industriels sur les eaux de la région de Berrahal (Nord Est Algérien), *Rev. Sci. Technol.*, Synthèse 25 : 71- 81.
- **Kooner Z.S (1993)** Comparative study of adsorption behavior of copper ,lead,and zinc onto goethite in aqueous systems .*Environmental Geology*, 21;242-250.
- **Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C. (2010)**. Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604.
- La pollution par les métaux lourds : <http://www.appl.dz/spip.php?rubrique43>
- **Lagergren S., Svenska B.K. (1898)**. Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. *Veternskapsakad Handlingar*, N° 24 (4), pp. 1-39.
- **Laidani Y., Henini G., Khatmi B., Dellal A (2009)**. Evaluation De La Pollution Des Eaux Du Sous Bassin Versant De L'oued Mina, 2^{ème} colloque international de chimie - CIC2- du 1au 3 décembre. Batna, Algérie.
- **Lamand M (1991)**. Les oligo-éléments dans la biosphère. Dans *Les oligo-éléments en médecine (Ed), et en biologie*, Chappuis P, SFERETE, Lavoisier Tec&Doc, Paris, 25-39.
- **Larakeb M (2015)**. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation, Thèse de doctorat LMD en Hydraulique, Université Mohamed Khider – Biskra.
- **Leswifi T.Y (2010)**. Removal of Lead, Fluoride and Chromium from Water Using Metal Oxide Nanostructured Adsorption Media, magister technologiae: chemical engineering, Faculty of Engineering and Built Environment. Ashwane.

- **Levallois P., Lavoie M., Guerrier P., Viet H. T (1991).** Le plomb dans l'eau potable des garderies de la région de Québec, Sciences et techniques de l'eau, 24, 75-79.
- **Li Huang ., Hongqing Hu ., Xueyuan Li., Loretta Y. Li (2010).** Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite. Applied Clay Science 49 , 281–287.
- **Mahuzier G., Hamon M (1986).** " Abrégé de chimie analytique" Tome 2, Méthodes de séparation, 2^{me} édition, New York.
- **Manceau A., Marcus M. A., Tamura N (2002).** Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques in applications of Synchrotron Radiation in Low temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America. 49: 341-428.
- **Manole C. C. (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- **Marcos L (2001).** Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat en génie des procédés université de Nantes., p. 281.
- **Masel R.I (1996).** Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, New York: Wiley Interscience, 818.
- **Memento techniques de l'eau (1989).** Tome 1. dégrément. Edition du cinquantenaire. 9^{eme} ED. France.
- **Michel D (2003).** Annuaire des minéraux du Canada.
- **Millot G (1964).** Géologie des argiles. Edition Masson, Paris.
- **Mishra P.C., Patel (2009).** Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials, N° 168, 319-325
- **Mohammed-azizi F., Dib S., Boufatit M (2013).** Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite, Desalination and Water Treatment, 1-12.
- **Mohapatra M., Mohapatra. L., Singh P., Anand S., Mishra B. K (2010).** A comparative study on Pb (II), Cd (II), Cu (II), Co (II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite, International Journal of Engineering, Sci. and Techno, Vol 2, N° 8, 89-103.
- **Monarrez I .M (2004).** Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat de l'institut agronomique Paris –Grignon.

- **Morin G (1999).** Determination of de chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process. American mineralogist, Vol 84, 420-434.
- **Naeem S., Zahra. N., Zafara. U., Munawarb. S (2009).** Adsorption Studies of Lead on α - Alumina. Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 44(4), 403-406, 2009. Available online at www.banglajol.info.
- **O.M.S (2015).** Intoxication au plomb et santé, N°379.
- **O.M.S (2004).** Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1– Recommendation, Geneva.
- **O.M.S (2000).** Plomb, In Directive de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 – Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 340-363.
- **Oliveira T.F (2011).** Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.
- **ORS Rhone-Alpes (2007).** Le Plomb, Tableau de bord santé-Environnement, région Rhône-Alpes. 1-18.
- **Pascal P (1963).** Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII (Germanium, Etain, Plomb). Paris : Masson et Cie Editeurs., 469-773.
- **Patterson J.W (1997).** Industrial Waste Water Treatment Technology, Science Publishers, New York.
- **Pédro G (1994).** Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- **Perche F(2004).** Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- **Pichard A (2002).** Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, 1-83.
- **QI Zhou., XInze Wang., Jianyong Liu ., Ling Zhang .(2012).** Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. Chemical Engineering Journal 200–202, 619–626.
- **Robert .L (1989).** Opération unitaire- 'ADSORPTION' Techniques de l'ingénieur J2730 a.

- **Rodda D. P., Johnson. B. B., Wells J. D (1993).**The effect of temperature and pH on the adsorption of copper (II), lead (II), and zinc (II) onto goethite, *Journal of Colloid and Interface Science* , Vol. 161, n° 1, p57-62.
- **Rodier J (2009).** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9^{ème} édition (Entièrement mise à jour), Ed. Dunod, Paris.
- **RRAPEC (Rapport relatif au Plomb et Cadmium) (2005).** Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé). Maroc.
- **SAGEP (2006).** Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif ,(EAU DE PARIE) :document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie (SAGEP),conf2006/62,p 8- 56.
- **Santé Canada (1999).** Votre santé et vous - Le plomb et la santé humaine, Accessible à : www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/generale/votre_sante/plombhum.htm.
- **Santé Canada (2002).** Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), Accessible à : www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/sommaire.pdf.
- **Schock M. R (1990).** Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems, *Environmental Monitoring and Assessment*, 15, 59-82.
- **Scrano L (1997).** Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). Université de Lyon 1, Villeurbanne, France
- **Shahwan T., Zunbul B., Eroglu A.E., Yilmaz S (2005).** Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite. *Applied Clay Science*, n°30, 209-218.
- **Site internet:** WWW.chemicalbook.com/CAS\GIF\1332-58-7.
- **Slasli M.A (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.
- **Sposito G (1984).** The surface chemistry of soils. Clarendon Press, Oxford, England.
- **Stephen I. B, Chiu .C.P, Chen. B.H. (2008).** Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresource Technology* 99 .1026–1035.
- **Sud D., Mahajan G., Kaur M.P(2008).** Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresour. Technol.*, 99 .6017–6027.

- **Sumra N., Naseem. Z., Zafar U., Munawar .S (2009).** Adsorption Studies of Lead on α -Alumina, Bangladesh J. Sci. Ind. Res. Vol 44, N°4, 403-406.
- **Sun. L.M., Meunier. F (2003).** Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, pp.1-16.
- **Tardat-Henry M., Beaudry J.P (1984).** Chimie des eaux, Ed. LE griffon d'argile INC, Canada.
- **Thavamani S ., Rajkumar. R (2013).** Removal of Cr(VI), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) From Aqueous Solutions by Adsorption On Alumina, Research Journal of Chemical Sciences, Vol.3, N° 8, 44-48.
- **Thornton I., Rautiu R., Brush M (2001).** Lead ;The facts. IC Consultants Ltd ; London UK. ISBN: 0-9542496
- **Tizaoui .K (2013).** Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de Magister en chimie. Université de Tlemcen.
- **Tobbi O., Guerfi K., Rebbani N(2011).** Immobilization of Pb(II), Cd(II) ions on Algerian Montmorillonite Surfaces from Aqueous Medium, Sensor Letters, Vol 9, 1-4
- **Unuabonah E I., Adebowale K .O., Olu-Owolabi B I., Yang L Z (2008).** Comparison of sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on Kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified Kaolinite clay. Adsorption n°14, 791-803.
- **Weber W.J., et Morris .J.C (1962).** Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, N° 89, pp. 31-60.
- **Weber W J., McGinley R. M., Katz. L. E (1991).** Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. J. Water. Research., 25, 499-528
- **Weeber w.J., Van vliet b.M (1980).** Fundamental concepts for application of activated carbon in water and waste water treatment, in activated adsorption of organics from the aqueous phase, Ed. by SUFFET I. Hand MAC GUIRE J.M, Ann. arbor Science, Michigan (USA), 1,15-41.
- **Yadav D., Kapur M., Kumar P., et Mondal M.K (2015).** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. Process Safety and Environmental Protection, N° 94, pp.402-409, doi : 10.1016/j.psep.2014.09.005
- **Wang Y., Lu Y., Chen R., Ma L, Jiang Y., Wang H (2014).** Lead Ions Sorption from Waste Solution Using Aluminum Hydroxide Modified Diatomite, Journal of Environmental Protection, N° 5, 509-516.