

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

**Mémoire présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés**

**Option : Génie de l'environnement**

**Optimisation d'adsorption du Zn( II) sur bentonite**

Rédigée par : ABSI Amina

Devant le jury composé de :

Président: Dr. BENDJAOUHDOU Chawki

Encadreur : Mr. FADEL Ammar

Examineur : Mr. CHABBI Rachid

Promotion Juin 2015

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

**Mémoire présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés**

**Option : Génie de l'environnement**

**Optimisation d'adsorption du Zn( II) sur bentonite**

Rédigée par : ABSI Amina

Devant le jury composé de :

Président: Dr. BENDJAOUHDOU Chawki

Encadreur : Mr. FADEL Ammar

Examineur : Mr. CHABBI Rachid

Promotion Juin 2015

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remerciements

*D'abord je remercie ALLAH de m'avoir venu en aide pour que  
je puisse aboutir à la réussite.*

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur  
**M FADEL AMMAR**, pour ses aides, ses conseils directifs, et son  
suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Je remercie vivement **les jurys** qui ont biens accepté de juger mon  
travail.*

*Je tiens a exprimer ma profonde reconnaissance a tous les membres de  
notre departement qui n ont pas cesse de m enrichir de ses precieux  
conseils avec simlicite et efficacite*

*Je ne saurais pas finir sans exprimer mes remerciements les plus  
chaleureuses aux ingenieurs des laboratoires de chimie industrielle*

***Mme Naili ,ilyas ,narimane et zaki***

*Je remercie aussi tous les responsables les personnels de notre  
departement de chimie industerielle, tous les participé à mon  
formation.*

*Enfin je tien à exprimer mon reconnaissance à tous mes amis et  
collègues, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la  
réalisation de ce travail.*

# Dédicace

Je remercie bien en premier ALLAH tout puissant de m'avoir  
accorde le courage et la patience pour élaborer ce petit travail.  
Je dédie ce modeste travail à mes chers parents. Ma mère pour m'avoir  
mis au monde et pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie. Je lui dois  
une fière chandelle.

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici

Et à toute la famille **ABSi**

A mon amie **Sabrina Graid** , qui a su me  
réconforter, me redonner du courage et m'épauler lors des  
moments difficiles.

A tous mes cheres amies et mes collègues  
surtout **Aicha,Horia,Badra, Souad, Nassim, Bassma ,Imene,**  
**Djhad,Yassmina , khalil , Dhakhi , samir et enfin abdelkader .**

Et toute ma promotion

De **2014 /2015.**

**AMINA**

# SOMMAIRE

## sommaire

|                           |   |
|---------------------------|---|
| La liste de tableau       |   |
| La liste de figure        |   |
| Introduction général..... | 1 |

### Chapite I:

#### **généralite sur l'adsorption**

|   |    |
|---|----|
| I-1-Introduction.....                                     | 2  |
| I-2-L'adsorption.....                                     | 2  |
| I-2-1-Historique d'adsorption.....                        | 2  |
| I-2-2-définition d'adsorption.....                        | 3  |
| I-2-3-Mécanisme de l'adsorption.....                      | 3  |
| I-2-4- Les types d'adsorptions.....                       | 4  |
| I-2-4-1-Adsorption physique : physisorption.....          | 4  |
| I-2-4-2-Adsorption chimique: chimisorption.....           | 4  |
| I-2-5-Differents types d'adsorbants.....                  | 5  |
| I-2-6- Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption..... | 5  |
| I-2-7-Isotherme d'adsorption.....                         | 5  |
| I-2-7-1-Isotherme de Langmuir.....                        | 6  |
| I-2-7-2-Isotherme de Freundlich.....                      | 7  |
| I-2-7-3- Isotherme de Temkin.....                         | 8  |
| I-2-8-Cinetique d'adsorption.....                         | 8  |
| I-3-Bentonite.....  | 9  |
| I-3-1-Définition de bentonite.....                        | 9  |
| I-3-2-Origine de la bentonite.....                        | 9  |
| I-3-3-Types de bentonites.....                            | 9  |
| I-3-3-1- Bentonites naturelles.....                       | 10 |
| I-3-3-2 -Bentonites activées.....                         | 10 |
| I-3-4-Application de la bentonite.....                    | 10 |
| I-3-5-Structure de la bentonite.....                      | 10 |

**Chapitre II:****Pollution des eaux par les métaux lourds**

|  |    |
|--|----|
| II-1-Introduction.....   | 11 |
| II-2-Les métaux lourds.....  | 11 |
| II-2-1-Définition des métaux lourds.....   | 11 |
| II-2-2-Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement..... | 12 |
| II-2-2-1-Les sources naturelles.....   | 12 |
| II-2-2-2- Les sources anthropiques.....  | 12 |
| II-2-3-Forme des métaux lourds dans les eaux.....                                  | 14 |
| II-2-4-Impact des métaux lourds sur l'environnement.....                           | 15 |
| II-2-4-1-Contamination des sols.....   | 15 |
| II-2-4-2-Contamination de l'air.....   | 15 |
| II-2-4-3-Contamination de l'eau.....   | 15 |
| II-2-5-Impact sur l'homme.....   | 16 |
| II-2-6- Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide.....               | 16 |
| II-2-6-1-La précipitation.....   | 16 |
| II-2-6-2-La substitution dans le réseau cristallin.....                            | 16 |
| II-2-6-3- L'inclusion.....   | 16 |
| II-3-Le zinc.....  | 17 |
| II-3-1-Définition de zinc.....   | 17 |
| II-3-2-Toxicité de zinc.....   | 18 |
| II-3-3-Utilisations de zinc.....   | 18 |
| II-3-4-Application de zinc sur industrie.....                                      | 18 |
| II-4-La salinité des eaux.....   | 19 |
| II-4-1- Les types d'eau en fonction de la salinité.....                            | 19 |
| II-4-1-1-Eau douce.....  | 19 |
| II-4-1-2-Eau salée.....  | 19 |
| II-4-2-L'effet du sel sur les propriétés de l'eau.....                             | 19 |

**Chapitre III:****Matériels et méthodes**

|   |    |
|---|----|
| III-1-Matériels.....  | 20 |
| III-1-1-Appareillage.....                                     | 20 |
| III-1-2-Produits chimiqu.....                                 | 21 |
| III-2-La méthode.....   | 21 |
| III-2-1-Bentonite testée.....                                 | 21 |
| III-2-2-Préparation Solution mère de zin.....                 | 22 |
| III-2-3-Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique..... | 22 |
| III-2-4-Optimisation des conditions d'adsorption du zin.....  | 24 |

**Chapitre IV :****Résultats et discussions**

|   |    |
|---|----|
| IV-Discutions des résultats adsorption du zinc sur bentonite naturelle de maghnia.....  | 26 |
| IV-1- Étude de l'adsorption des ions Zn (II) sur bentonite à temps fixe.....            | 26 |
| IV-1-1-Effet de la dose de l'adsorbant.....   | 26 |
| IV-1-2- Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II).....                              | 27 |
| IV-1-3-Effet de la teneur initiale en Zn <sup>2+</sup> .....                            | 29 |
| IV-2-Cinétiques d'adsorption.....   | 30 |
| IV-2-1- Effet le temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II).....               | 30 |
| IV-2-2-Effet différent de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II)..... | 31 |
| IV-2-3- Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn (II).....                  | 31 |
| IV-2-4-Effet de la force ionique sur l'adsorption des ions Zn (II).....                 | 32 |
| IV-3- Modélisation d'adsorption.....  | 33 |
| IV-3-1-Modélisation des isothermes d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite.....  | 33 |
| IV-3-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur bentonite.....             | 35 |
| IV-4- Caractérisation des matériaux utilisés.....                                       | 36 |
| IV-4-1-Spectroscopie infrarouge (IRTF) de bentonite sodique utilisée.....               | 36 |
| IV-4-2- Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisée.....             | 38 |
| Conclusion général.....   | 42 |
| Référence bibliographique   |    |
| résume  |    |

## La liste des tableaux

|                       |  |           |
|-----------------------|--|-----------|
| <b>Tableau I-1</b>    | Les paramètres caractéristiques des types d'adsorption.  | <b>5</b>  |
| <b>Tableau II-1</b>   | sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.   | <b>13</b> |
| <b>Tableau II- 2</b>  | formes de quelques métaux dans les eaux.   | <b>14</b> |
| <b>Tableau III-1</b>  | Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de MaghniaENOF (2005).  | <b>22</b> |
| <b>Tableau III- 2</b> | Les conditions opératoires du processus d'adsorption.  | <b>24</b> |
| <b>Tableau IV-1</b>   | Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de temkin après adsorption du $Zn^{2+}$ sur la bentonite avec agitation 250 tr/min. | <b>34</b> |
| <b>Tableau IV-2</b>   | Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.  | <b>35</b> |
| <b>Tableau IV-3</b>   | Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique utilisée.   | <b>37</b> |
| <b>Tableau IV-4</b>   | résultats de l'analyse par RX .  | <b>41</b> |

## La liste des figures

|                      |   |           |
|----------------------|---|-----------|
| <b>Figure I-1</b>    | Structure de la montmorillonite.  | <b>3</b>  |
| <b>Figure I-2</b>    | Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.  | <b>4</b>  |
| <b>Figure II-1</b>   | le zinc.  | <b>17</b> |
| <b>Figure III-1</b>  | agitateur de jer teste.   | <b>20</b> |
| <b>Figure III- 2</b> | Spectrophotomètre à absorption atomique model 1100 b.   | <b>21</b> |
| <b>Figure III-3</b>  | bentonite sodique utilisée.   | <b>22</b> |
| <b>Figure III-4</b>  | la courbe d'étalonnage pour le zinc ( $Zn^{2+}$ ).  | <b>23</b> |
| <b>Figure IV-1</b>   | évolution du rendement d'élimination du zinc en fonction de la masse de bentonite.  | <b>27</b> |
| <b>Figure IV-2</b>   | variation de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions du zinc (II) sur la bentonite en fonction du pH.                                | <b>27</b> |
| <b>Figure IV-3</b>   | Le diagramme de spéciation pour Zn (II).  | <b>29</b> |
| <b>Figure IV-4</b>   | variation de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions du zinc (II) sur la bentonite en fonction de la concentration initiale du zinc. | <b>29</b> |
| <b>Figure IV-5</b>   | Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du zinc avec l'adsorption sur bentonite.<br>250 tr/min  | <b>30</b> |
| <b>Figure IV-6</b>   | Effet de la vitesse d'agitation sur taux d'élimination et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite sodique.                                    | <b>31</b> |
| <b>Figures IV-7</b>  | Effet de la température sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite.   | <b>32</b> |
| <b>Figure IV-8</b>   | Effet de la force ionique (NaCl) sur le taux et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite.  | <b>32</b> |
| <b>Figure IV-9</b>   | modèle Isotherme de Langmuir.   | <b>33</b> |
| <b>FigureIV-10</b>   | modèle Isotherme de Freundlich.   | <b>34</b> |
| <b>FigureIV-11</b>   | modèle Isotherme de Temkin.   | <b>34</b> |
| <b>FigureIV-12</b>   | modèle du pseudo-seconde ordre.   | <b>35</b> |
| <b>Figuer IV-13</b>  | Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.  | <b>36</b> |
| <b>Figuer IV- 14</b> | Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée après l'adsorption du $Zn^{+2}$ .   | <b>38</b> |
| <b>Figure IV-15</b>  | Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé   | <b>40</b> |
| <b>Figure IV-16</b>  | Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisée après l'adsorption du zinc.  | <b>40</b> |

# INTRODUCTION GENERALE

La pollution par les métaux lourds touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique et tous les éléments de l'environnement.

Les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement en quantités très faibles. On dit alors que les métaux lourds sont présents en traces. Ainsi, la plupart des scientifiques appellent les métaux lourds :éléments en traces métalliques (ETM).

L'adsorption sur des supports en argiles à montrer une efficacité comparable à celle obtenue lors de l'emploi des charbons actifs.

Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites; la coagulation floculation- décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés.

L'objectif principal de notre étude est de tester l'efficacité de l'adsorption du zinc dans une solution aqueuse par utilisation d'une bentonite algérienne (bentonite de Maghnia)

Ce travail est constitué de quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste une étude théorique sur le phénomène d'adsorption sur l'argile.

Le deuxième chapitre est une étude bibliographique concernant des généralités sur la pollution des eaux par métaux lourds.

Le troisième chapitre présente les matériels et méthodes utilisées dans notre travail expérimentale.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenues.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

# CHAPITRE

# I

**I-1-Introduction:**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

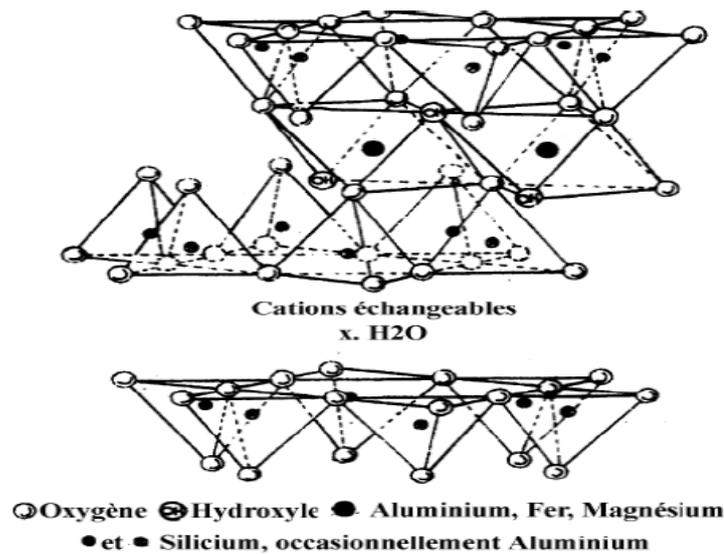
Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [1].

**I-2-L'adsorption:****I-2-1-Historique d'adsorption:**

Elle a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. On va alors aussi parler d'« isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer-Emmett-Teller (1938) qui ont étendu sa théorie. Ces quelques lignes historiques sont inspirées. Les travaux plus récents sont aussi relativement dispersés et il devient difficile d'en donner une vue d'ensemble. Ils peuvent porter sur un type de solide adsorbant (zéolithes, charbons actifs), sur une taille de pore donnée (microporosité, soit pores de l'ordre du nanomètre) sur un type d'applications (séparations dans le domaine environnemental), sur des adsorbats complexes (mélanges de gaz) [2].

**I-2-2-Définition d'adsorption:**

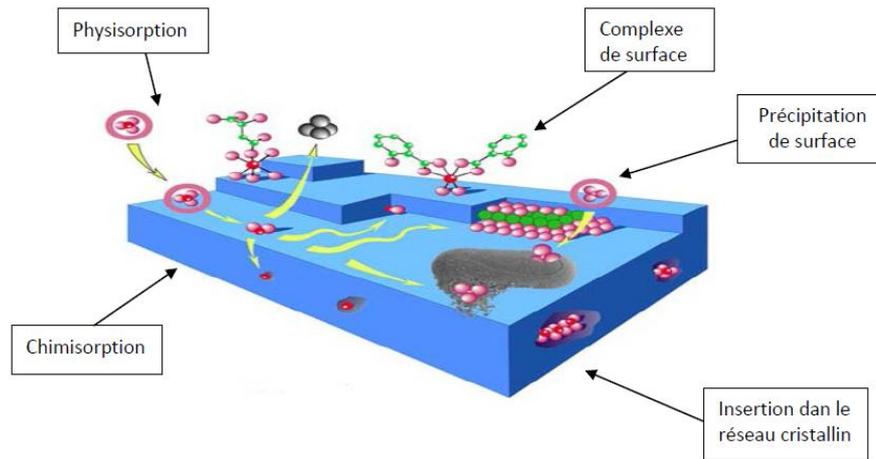
L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz( **figure I-1**) [3].



**Figure I-1: Structure de la montmorillonite. [3]**

**I-2-3-Mécanisme d'adsorption:**

L'adsorption est un phénomène de surface universel. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles d'un fluide se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent (**figure I-2**) [3].



**Figure I-2: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.**

[5]

#### **I-2-4- Les type d'adsorptions:**

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

##### **I-2-4-1-Adsorption physique : physisorption**

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Wander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température.

##### **I-2-4-2-Adsorption chimique: chimisorption**

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [4].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau I-1 ci-après:

Tableau I-1 : Les paramètres caractéristiques des types d'adsorption [3].

| paramètres                          | Physisorption                        | Chimisorption  |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Type de liaison adsorbant adsorbat. | Vander Waals ou pont d'hydrogène .   | Covalente ou ionique   |
| Nombres de couches adsorbées        | une ou plusieurs couches superposées | Souvent une monocouche   |
| Domaine de température              | Relativement faible                  | Plus élevée  |
| Spécificité                         | Processus non spécifique             | Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat                     |
| Cinétique d'adsorption              | rapide                               | très lente, en particulier en dessous de la température d'activation |

#### I-2-5-Différents types d'adsorbants:

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [5].

#### I-2-6- Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption:

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sera influencé par de nombreux paramètres : La nature de l'adsorbant, Le pH, La température, La nature de l'adsorbant, Polarité, Surface spécifique [6].

#### I-2-7-Isotherme d'adsorption:

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

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à

traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution, c'est la méthode des restes [7].

$$qt = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

Où

- ✓ qt : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g ou mol/g)
- ✓ C<sub>0</sub> : Concentration initiale du soluté (mg/l ou mol/l)
- ✓ C<sub>e</sub> : Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l ou mol/l)
- ✓ V : Volume de la solution (l)
- ✓ m : Masse de l'adsorbant (g) [3].

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

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche [7].

#### **I-2-7-1-Isotherme de Langmuir:**

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

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

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre exprimé par la relation suivante [7], [3]:

$$qt = \frac{k * b * C_e}{1 + (k * C_e)} \quad (2)$$

Où

- ✓ b : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- ✓ k : constante de Langmuir (l/mg)

L'équation (2) peut s'écrire sous la forme pratique suivante [3]:

$$\frac{C_0}{q_t} = \frac{1}{k} C_e + \frac{1}{b \cdot k} \quad (3)$$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir  $q_m$  et  $K_L$ ; et déterminé aussi le facteur de séparation  $R_L$  défini par:  $R_L = 1/(1 + K_L \times C_0)$  (4)

Où :

- $R_L$  (adimensionnel) est le facteur de séparation
- $K_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir.
- $C_0$  (mg/L) est la concentration initiale en métal (dans la gamme de 20 à 150 mg/L).

Pour chaque cas nous avons calculé le facteur de séparation pour les deux concentrations extrêmes 20 et 150 mg/L après introduction de la valeur de  $K_L$  correspondante.

Selon les valeurs de  $R_L$  obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme [8] :

- ✚ Non favorable : si  $R_L > 0$ ,
- ✚ Linéaire : si  $R_L = 1$ ,
- ✚ Favorable : si  $0 > R_L > 1$ ,
- ✚ Irréversible : si  $R_L = 0$ ,

#### I-2-7-2-Isotherme de Freundlich:

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, L'équation de Freundlich s'écrit [7]:

$$\log q_t = \log k + n \log C_e \quad (5)$$

Où

- ✓ **K**: constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-n} \text{l}^n \text{g}^{-1}$ ).
- ✓ **n**: constant de Freundlich.

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 ( $n > 1$ ) [3].

### I-2-7-3- Isotherme de Temkin:

L'équation de Temkin (1941) a été transposée à la phase liquide par Zarrouki (1990):

$$\theta = \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln (K_0 \times c_e) \quad (6)$$

Où  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant ( $q/q_0$ ),  $K_0$  est la constante d'équilibre et  $\Delta Q$  est la variation de l'énergie d'adsorption. En traçant  $\theta = f(\ln C_e)$ , la pente conduit à  $RT/\Delta Q$  et l'ordonnée à l'origine à  $RT/\Delta Q \ln K_0$ . La valeur de  $q_0$  que l'on va introduire dans le degré de recouvrement est déterminée à partir de l'équation de Langmuir [9].

$$q_t = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (7)$$

Où:

✓  $K_T, B$  : Constantes de Temkin [10].

### I-2-8- Cinétique d'adsorption:

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_V$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{K_V \cdot t}{2.3} \quad (8)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2 K' q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K \cdot t \quad (10)$$

Avec

- ✓  $q_e$  : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- ✓  $q_t$  : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg /g).
- ✓  $K_v$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).
- ✓  $K$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).
- ✓  $k$  : constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ ).
- ✓  $q_m$  : la capacité maximal d'adsorption.
- ✓  $t$  : temps de contact (min) [5].

### **I-3-Bentonite:**

#### **I-3-1-Définition de bentonite:**

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

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 [11].

#### **I-3-2-Origine de la bentonite:**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [4].

#### **I-3-3-Types de bentonites:**

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- ✚ Bentonite sodique naturelle,
- ✚ Bentonite calcique naturelle,
- ✚ Bentonite active,

**I-3-3-1-Bentonites naturelles:**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- ✚ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✚ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation [11].

**I-3-3-2 Bentonites activées :**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [11].

**I-3-4-Application de la bentonite:**

Les applications de la bentonite sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,...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 [12].

**I-3-5-Structure de la bentonite:**

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca , Mg , H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH et Na<sup>+</sup>) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [3].

# CHAPITRE

## II

**II-1-Introduction:**

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation. Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme [13]).

Les métaux lourds sont émis lors de la combustion du charbon et du pétrole, ils sont également issus de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels [14].

**II-2-Les métaux lourds:****II-2-1-Définition des métaux lourds:**

Bien que le terme «lourds » soit abondamment utilisé et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm<sup>3</sup>) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non – métal).

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : le vanadium, le chrome, le cobalt, le cadmium, le mercure,...etc. le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides.

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- ✚ les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- ✚ ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- ✚ ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [15].

**II-2-2-Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement:**

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [16].

**II-2-2-1-les sources naturelles :**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. la contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [16].

**II-2-2-2- les sources anthropiques:**

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes.

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- ✚ activités pétrochimiques;
- ✚ utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- ✚ transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- ✚ incinération de déchets;
- ✚ produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- ✚ déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le **tableau II-1** présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [5].

**Tableau II-1 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [5].**

| <b>Utilisations</b>                       | <b>Métaux</b>                                  |
|---|--|
| batteries et autres appareils électriques | Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,                        |
| pigments et peintures                     | Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe |
| alliages et soudures                      | Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu                 |
| biocides (pesticides, herbicides)         | As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn                     |
| agents de catalyse                        | Ni, Hg, Pb, Cu, Sn                             |
| verre                                     | As, Sn, Mn                                     |
| engrais                                   | Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn         |
| matières plastiques                       | Cd, Sn, Pb                                     |
| produits dentaires et cosmétiques         | Sn, Hg   |
| textiles                                  | Cr, Fe, Al                                     |
| raffineries                               | Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn                          |
| carburants                                | Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd                     |

**II-3-Forme des métaux lourds dans les eaux :**

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes :  
Colloïdale, soluble ; en suspension (**Tableau II- 2**)[6].

**Tableau II- 2 : formes de quelques métaux dans les eaux [6].**

| Métaux lourds | Symbole chimique | Forme des métaux dans les eaux                                     |  |
|---------------|------------------|--|--|
| -Chrome       | -Cr              | -Cr en suspension (Cr (OH) <sub>3</sub> )                          |  |
|               |                  | -Cr  | -Cr <sup>+6</sup>  |
|               |                  | Dissous  | -Cr <sup>+3</sup>  |
| Cadmium       | Cd               | -Cd en suspension  |  |
|               |                  | -Cd  | -sous forme ionique  |
|               |                  | Dissous  | -sous forme complexe   |
| Plomb         | Pb               | -Pb en suspension (Phosphate, Carbonate, Hydroxyde, Sulfure)       |  |
|               |                  | -Pb dissous Pb <sup>+2</sup>                                       |  |
| Cuivre        | Cu               | -Cu en suspension  |  |
|               |                  | -Cu  | -sous forme ionique Cu <sup>+2</sup>   |
|               |                  | Dissous  | -essentiellement, mais possibilité de Cu <sup>+1</sup><br>-sous forme complexe |
| Etain         | Sn               | -Sn en suspension (Oxyde,...)                                      |  |
|               |                  | -Sn dissous Sn <sup>+2</sup> , Sn <sup>+4</sup>                    |  |
| Nickel        | Ni               | -Ni en suspension [Ni(OH) <sub>2</sub> , cyanure de Ni, Carbonate] |  |
|               |                  | -Ni  | -Ni ionique Ni <sup>+2</sup>   |
|               |                  | Dissous  | -Ni complexe (cyanure, edta,...)   |

**II-2-4-Impact des métaux lourds sur l'environnement:**

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus [5].

**II-2-4-1-contamination des sols:**

Les métaux lourds peuvent être fixés dans les roches et les sédiments. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infinies et elles n'ont aucune signification sur l'environnement mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes. en outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [7].

**II-2-4-2-contamination de l'air:**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [17].

**II-2-4-3-contamination de l'eau:**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. en effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- ✚ la forme chimique initiale du métal,
- ✚ la perméabilité du sol et du sous-sol,
- ✚ la porosité du sol,
- ✚ le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- ✚ l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,

- ✚ le potentiel redox du sol,
- ✚ la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- ✚ la teneur en matières organiques du sol:(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc [17].

#### **II-2-5-Impact sur l'homme:**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine **D** en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires [18].

#### **II-2-6- Mécanismes rétention des métaux lourds sur un solide :**

Les processus physico – chimiques à l'interface solide / liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants [6] :

##### **II-2-6-1-La précipitation:**

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures. [6]

##### **II-2-6-2-La substitution dans le réseau cristallin:**

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin : sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide [6].

##### **II-2-6-3- L'inclusion:**

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Ce la peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [6].

## II-3-Le zinc:

### II-3-1-Définition de zinc:

Le zinc est un métal de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq (05) isotopes stables. Son principal minéral est la sphalérite.



**Figure I-1 : le zinc [3].**

Le zinc est un métal pur à 99,995 % de couleur bleu-gris (**figure I-1**), moyennement réactif, il se combine avec l'oxygène, certains non-métaux et les acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est **+II** (appelé ion zincique).

Le zinc peut réagir avec l'eau, l'oxygène, et le dioxyde de carbone pour former une patine qui se traduit par une diminution progressive de l'éclat métallique de la surface. la couche formée, insoluble, adhérente et protectrice, a comme constituant principal du carbonate de zinc.

En contact avec de l'eau stagnante, il forme des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, produits pulvérulents généralement peu adhérents et non protecteurs, parfois appelés rouille blanche [3].

### II-3-2-Toxicité de zinc :

Le zinc, sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voie orale. Par contre, certains composés du zinc sont responsables d'effets délétères chez l'homme et l'animal [19].

L'excès de zinc peut provoquer une toxicité. Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le zinc, mais à très forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses [5].

**II-3-3-Utilisations de zinc:**

les principaux secteurs d'utilisation étant la chimie, notamment le caoutchouc (12%) et la fabrication des piles. la plus grande utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. environ 90% du zinc est utilisé pour la galvanisation du fer. le zinc forme des alliages comme le laiton et le bronze. de même, les composés du zinc sont employés dans le domaine (peintures, cosmétiques, plastiques, dispositifs électroniques) [5].

**II-3-4-Application de zinc sur industrie:**

Le zinc est un métal moyennement réactif qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. la principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. la galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. le laiton, -alliage de cuivre et de zinc-, et le bronze -alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc-, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11 % [20].

**II-4-La salinité d'eau :****II-4-1-Les types d'eau en fonction de la salinité:**

En fonction de la teneur en sels dissous, on distingue deux grands types d'eau [21]:

**II-4-1-1-Eau douce:**

L'eau est dite douce lorsque sa salinité est inférieure à 1 g/l. on retrouve majoritairement les eaux douces sur les continents. On estime qu'uniquement 2,5% de l'eau retrouvée sur terre est douce et donc susceptible de servir à notre consommation [21].

**II-4-1-2-Eau salée:**

L'eau des mers et des océans possède une salinité supérieure à celle de l'eau douce. Toutes les eaux dont la salinité dépasse 10 g/l sont qualifiées de salées. L'eau salée représente 97,5% de l'hydrosphère terrestre. Parmi les nombreux types de sel retrouvés dans l'eau de mer, le chlorure de sodium (NaCl) est le plus abondant [21].

**II-4-2-l'effet du sel sur les propriétés de l'eau:**

Le sel dissous modifie les propriétés habituelles de l'eau, par exemple :

- ✚ l'eau salée a une moins grande capacité de dissolution que l'eau douce;
- ✚ l'eau salée est plus dense que l'eau douce, c'est-à-dire que sa masse volumique est plus grande que celle de l'eau douce;
- ✚ le point de congélation de l'eau salée est plus bas que celui de l'eau douce ( $-1,9^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $0^{\circ}\text{C}$ ), tandis que son point d'ébullition est plus élevé ( $101,5^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $100^{\circ}\text{C}$ );
- ✚ l'eau salée est conductrice d'électricité.

Un autre phénomène causé par la salinité de l'eau est l'augmentation de la masse volumique de l'eau. En effet, la masse volumique de l'eau distillée est de 1 g/ml. or, si on ajoute du sel à l'eau distillée, la masse de la solution augmentera en fonction de la quantité de sel pouvant être dissous dans l'eau.

Le mélange du sel et de l'eau permet de créer sur le globe la circulation océanique, un élément essentiel à la survie des milliers d'espèces sur notre planète [21].

# CHAPITRE

## III

**III-1-Matériels:****II-1-1-Appareillage:**

Les appareils utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que leur principe de fonctionnement sont présentés comme suit :

**➤ Un agitateur (Jar teste):**

La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le jar test **figure III-1**. Il consiste en une rangée de béciers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béciers ont reçu une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérimentation, on détermine quels sont les couples quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les floccs les plus gros et les mieux décantés [22].



**Figure III-1:agitateur de jar teste.**

- Conductivité mètre model DDSJ-308 A,
- pH-mètre model HNNA HI 2210,
- Balance analytique model Scout Pro,
- papier filtre 0.45  $\mu\text{m}$
- Un thermomètre pour mesurer la température,
- **Spectrophotomètre à absorption atomique model 1100 b:**

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau s'évapore, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atome ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (air/ acétylène) leur permettent ainsi d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie lié à la concentration de

élément considéré **figure III- 2**. Le zinc est dosé à une longueur d'onde équivalente à 213.94 nm [3].



**Figure III- 2: Spectrophotomètre à absorption atomique model 1100 b**

- Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU.
- diffraction des rayons X

#### **I-1-2-Produits chimiques:**

- $ZnCl_2$ ,
- Na Cl,
- Bentonite Maghnia( bentonite sodique utilisées) ,
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : M = 40 g/mole, C= 1N,
- Chlorhydrique (HCl): M = 36.45 g /mole, C= 1N.

#### **II-2-Les méthodes:**

##### **II-2-1-Bentonite testée:**

L'argile utilisée est une bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. Elle provient du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) **figure III-3**. C'est une bentonite sodique, de couleur blanche. Les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité de ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux) sont résumées dans le **tableau III-1 [23]**.

**Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia ENOF (2005) [23].**

| Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | pH  | Cation échangeable (méq/100g) |                  |                 |                |
|--|-----|-------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
|  |     | Ca <sup>2+</sup>              | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> |
| 80                                     | 6.2 | 30.6                          | 12.8             | 36.2            | 9.5            |



**Figure III-3: bentonite sodique utilisée .**

### II-2-2-Préparation Solution mère de zinc:

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg de ZnCl<sub>2</sub> et de 3g (NaCl) dans 1L d'eau distillée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes pour préparer des solutions de concentrations plus faibles utilisées dans le cadre des essais.

### II-2-3-Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique:

Une cellule d'absorption : composée d'un nébuliseur et d'un bruleur, l'échantillon en solution est aspiré, au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, pulvérisé en un aérosol constitué de fines gouttelettes. L'aérosol formé est ensuite conduit, après mélange avec le gaz comburant (air), jusqu'à la flamme du bruleur,

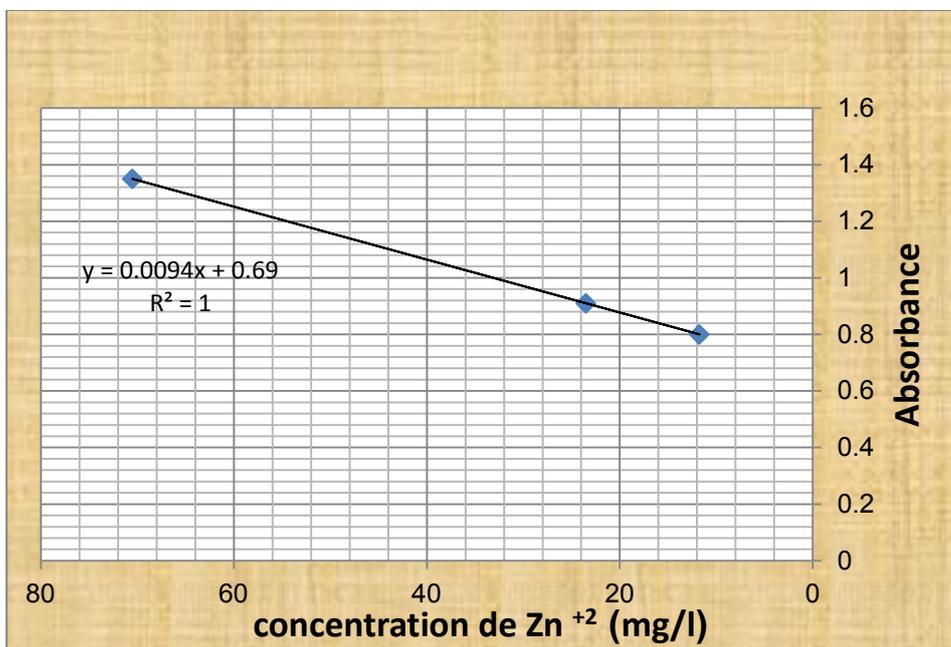
le système optique et le détecteur. Le spectrophotomètre d'absorption atomique est une technique utilisée pour le dosage des métaux, il s'agit d'un appareillage de bonnes performances et dont les avantages sont les suivants :

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

- Analyse rapide ;
- Bonne précision.

Cependant quelles que soient les performances de l'appareillage, la qualité du résultat ne sera valable que si la préparation et l'introduction de l'échantillon sont correctement effectuées. Les solutions servant à tracer les courbes d'étalonnage de chaque type d'élément métallique ainsi que les paramètres de mesure [5]. Longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de métal de zinc est de 213.94 nm .

la courbe d'étalonnage pour le Zinc utilisée dans ce travail est représenté de la **figure III-4**:



**Figure III-4:** la courbe d'étalonnage pour le zinc (Zn<sup>2+</sup>).

**II-2-4-Optimisation des conditions d'adsorption du zinc:**

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du zinc sur la bentonite naturel précédemment caractérisée, nous avons étudié, l'effet de paramètres sur le processus d'adsorption à savoir : la concentration ,le pH, le vitesse d'agitation (50-150-250) tr/min ,la température et la masse de la bentonite naturelle. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau III- 2: Les conditions opératoires du processus d'adsorption.**

| Paramétere                               | Conditions opératoires  |
|--|---|
| La concentration                         | V (ml) : 250<br>C <sub>0</sub> (mg/ l) : 25, 50, 100, 150,200<br>Masse de la bentonite (g) :0.25 g<br>t (min) : 120 min<br>T (°C) : 14.5-15.2°C<br>Vitesse dagitation:150 tr/min<br>pH :6 |
| Le pH                                    | V (ml) : 250<br>C <sub>0</sub> mg/ l : 50<br>Masse de la bentonite (g) :0.25 g<br>t (min) : 120 min<br>T (°C) : 17.5-19.5°C<br>pH:3,4,6,7,9,12<br>Vitesse dagitation:150 tr/min           |
| La vitesse dagitation (50-150-250)tr/min | V (ml) : 1000<br>C <sub>0</sub> mg/ l : 50<br>Masse de la bentonite (g) :1 g<br>t (min) : 120 min<br>T (°C) : 14.9-17°C<br>pH:6   |
| La tempurature                           | V (ml) : 250<br>C <sub>0</sub> mg/ l : 50<br>Masse de la bentonite (g) :0.25 g<br>t (min) : 120 min<br>T (°C) : 20,30,40°C  |

|                       |  |
|-----------------------|--|
|                       | Vitesse dagitation:150 tr/min  |
| La masse de bentonite | V (ml) : 250<br>C <sub>0</sub> mg/ l : 50<br>Masse de la bentonite (g) :0.025,0.125, 0.25, 0.375,0.50, 0.75<br>t (min) : 120 min<br>T (°C) : 15.2-16.5°C<br>Vitesse d'agitation:150 tr/min |

La quantité de zinc adsorbée par unité de masse de bentonite est calculée par la formule suivante:

$$qt = \frac{(Co-Ce)*V}{m} \quad \text{III-1}$$

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage d'élimination comme le montre la formule suivant:

$$E\% = \frac{(Co-Ce)}{Co} \times 100 \quad \text{III-2}$$

- + C<sub>0</sub> : Concentration initiale de soluté (mg/L),
- + C<sub>e</sub> : Concentration du soluté à l'instant t (mg/L),
- + q<sub>t</sub> : Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g),
- + m : Masse de l'adsorbant(g),
- + V : Volume de la solution (L),
- + E: le taux élimination( %),

# CONCLUSION GENERALE

Les résultats obtenus lors de cette étude , confirment l'intérêt d'utilisation des argiles algériennes (argile de maghnia ) pour l'adsorption des cations métallique polluantes d'une solution aqueuse.

Le processus utilisé durant cette étude est d'éliminer le zinc sous l'aspect cinétique et en régime statique.

Les resultats montrent que :

- ✚ Les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant (bentonite de Maghnia), la dose optimale (0,5 g/l), le rendement atteint (100%).
- ✚ La capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) augmentent lorsque le pH croit. le meilleur rendement de pH 7 et 10, avec un taux d'élimination égal à 100 %.
- ✚ Les rendements diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc aussi bien pour la bentonite.
- ✚ Le rendement d'élimination augmante avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, maximum d'efficacité (94,24 % )au bout de 10 minutes pour une vitesse de 250 tr/mn
- ✚ L'efficacité d'adsorption de Zn (II) diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- ✚ Le taux et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite dans une solution de chlorure était meilleur à celles dans un milieu non salin.
- ✚ Les résultats expérimentaux sont faisables avec le modèle de Langmuir .
- ✚ La modélisation de la cinétique a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

# Références bibliographiques

- [1] SEDIRA N.; « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes»; Mémoire de Magister; Université mohamed cherif massaadia Souk-ahras;2013/2012 .
- [2] [http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2\\_Contentu\\_00\\_intro.html](http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2_Contentu_00_intro.html)his.f èvrie 2015.
- [3] CHIKHI K.; «adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia»; mémoire master; Université kasdi merbah Ouargla;2013 /2012 .
- [4] KANOURI R.etLABIDE A. ; «Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia»; mémoire master; université kasdi merbah ouargla;2013 /2012 .
- [5] TIZAOUI K.; «élimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes»; Mémoire de Magister; université abou bekr belkaid – Tlemcen; 2012 2013.
- [6] AKSAS H.; «étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels»; Thèse de Doctorat; Université m'hamed bougara-boumerdes ;2013/2012 .
- [7] DJEFFAL L.; «Élimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba»; Mémoire de Magister; Université badji- mokhtar, Annaba;2008/2007 ;
- [8] KADOUICHE S.; «utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux»; These de doctorat; Université mouloud mammeri Tizi ousou;janvier 2013.
- [9] OUALID H. et EMMANUEL N.; «étude des équilibres et de la cinétique d'adsorption du cuivre cu(ii) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté»; Université de Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie;Lebanese Science Journal, Vol. 6, No. 1, 2005.
- [10] CHAFAI H., LOTFI H., BAZZAOUI M. , ALBOURINE A. ; «Adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) par le polypyrrole»; J. Mater. Environ. Sci. 4 (2) (2013) 285-292 Chafai et al; ISSN : 2028-2508; coden: JMESC�; maroc.
- [11] BOUGDAH N. ; «étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite»; Mémoire de Magister; Université 20 AOUT 55, Skikda;2007.
- [12] BOUAZZA F.; « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées»; Mémoire de Magister;Université abou bekr belkaid – Tlemcen;2012.
- [13] site: <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-26169.html>.avril2015
- [14] site: <http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/>.avril2015

- [15] BABAKHOUYA N. ; «récupération des métaux lourds par l'utilisatuion des adsorbants naturels »;Mémoire de Magister; Université m'hamed bougara-Boumerdes;2009/2010.
- [16] BOULKRAH H.; «Etude comparative de l'adsorption des ions Plomb sur différents adsorbants »; mémoire de magister; Université du 20 aout 1955 Skikda;2008.
- [17] DI BENEDETTO M. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).
- [18] SAOULI H.épouse KEMACHE ; «Etude de l'influence de paramètre opératoires le rendement de rétention de métaux lourds »; mémoire de magister; Université mouloud mammeri Tizi-ouzou.
- [19] INERIS -Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques; «zinc et ses dérivés»; Dernière mise à jour 14/03/2005.
- [20] SITE:[http://www.lesechos.fr/04/08/2006/lesechos.fr/20080501\\_les-applications-industrielles-des-matieres-minieres.htm](http://www.lesechos.fr/04/08/2006/lesechos.fr/20080501_les-applications-industrielles-des-matieres-minieres.htm).avril 2015
- [21] SITE:<http://by.alloprof.qc.ca/science-et-technologie/la-terre-et-l'espace/les-caracteristiques-generales-de-la-terre/l'hydrosphere/la-salinite-de-l'eau.aspx#effet>.avril2015
- [22] LARAKEB, YUCEF L., ACHOUR S.; « etude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de maghnia»; Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°19, Septembre 2014, pp. 87-100.
- [23] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Coagulation-floculation>. mai 2015
- [24] ZHANG H., TONG Z., WEI T., TANG Y. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-Bentonite, Desalination, (2011). n° 276, 103-108.
- [25] N.T.Basta ; M. A. Tabatabai, Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption ,Soil Science (1992),Vol 153(2),pp.108,114
- [26] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, Water research, Volume 37, Issue 7, April 2003, Pages 1619–1627
- [27] MOHAMMED-AZIZI F., DIB S., BOUFATIT M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite, Desalination and Water Treatment, 1-12,(2013).
- [28] ACHOUR S., YUCEF L., élimination du caduim par adsorption sur bentonites sodiques et calciques, Larhyss Journal, ISSN 1112-360, n° 02, Juin 2003, pp. 68-81.

- [29] Bhattacharyya KG, Gupta SS, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, **Adv Colloid Interface Sci.** 2008 Aug 5; 140(2):114-31.
- [30] P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais, J.P.Prates Ramalho, influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, Carbon, Volume 35, Issue 3, 1997, Pages 403–410.
- [31] Kaya A., Hakan A.O'n, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite; Journal of Hazardous Materials B125 (2005) 183–189.
- [32] FERHAT M.; «co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique»; Mémoire de magister; universite mouloud mammeri Tizi-ouzou; 17 Avril 2012.
- [33] Chapitre IV final.doc.mai 2015.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية البنتونيت في ازالة معدن الزنك من المحاليل المائية, حيث قمنا بتقنية الامتزاز على هذا الاخير الذي اثبت فعاليته على ازالة معدن الملوث.

تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها ( درجة الحرارة، درجة الحموضة,جرعة الماز, التركيز وسرعة التحريك).اظهرت النتائج التجريبية المحصل عليها مدى القدرة التي يملكها البنتونيت على معالجة المياه الملوثة,و قد تم اختيار نموذج انجيبور,نموذج فروندليتش وتمكين لتمثيل النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : امتزاز,بنتونيت,زنك.

## Résume:

L'objectif de ce travail est l'etude de l'efficacité de la bentonite dans l'enlèvement du métal de zinc à partir des solutions aqueuses, nous avons utilisés la techenique de l'adsorption afin de montrer l'efficacité de éliminitation de ce dernier sur le métal contaminé.

Cette techenique dépend plusieurs facteurs (température, pH,la dose adsorbant,la concentration et la vitesse d'agitation).Les résultats expérimentale obtenus ont montré la capacité détenue bentonite sur le traitement de l'eau contaminée.

Nous avons choisi le modèle de Langmuir ,le modèle de Freundlich et ainsi le modèle de temkin pour la représentation des résultats expérimentales .

**Les mots clés:** adsorption,bentonite,zinc.